DEC 2 6 1935

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK

ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

174. BAND HEFT 6 NOVEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Arne Tiselius, Sorption und Diffusion von Ammoniak in Analcim. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 9. 35) 401

O. Reitz und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 10. 35) 424

Gerhard Brauer, Über eine Reaktion von atomarem Jod mit Quarzglas. (Eingegangen am 3. 10. 35) 435

S. Kilpi, Zur stufenweisen Titration einer zweibasischen Säure. (Eingegangen am 23. 9. 35) 441

Serg. Popkov, Die Viscosität und die Konstitution organischer Flüssigkeiten. (Eingegangen am 4. 9. 35) 445

K. Ablesowa und *S. Roginsky*, Über eine Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 35) 449

Edmund Schjånberg, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Crotonsäureester. (Eingegangen am 7. 10. 35) 465

Eingegangene Bücher 472

Autorenregister von Band 174 473

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

S. J. Skljarenko und *M. K. Baranajew*, Die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 35.)

S. J. Skljarenko und *M. K. Baranajew*, Die azeotropen und konstant verdampfenden Gemische. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 9. 35.)

S. J. Skljarenko und *M. K. Baranajew*, Die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Natur des über der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit strömenden Gases. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 35.)

Bozo Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. I. Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsverhältnis der Reaktionskomponenten und Niederschlagbildung von $AgCNS$ und $AgCN$. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 35.)

J. R. Kritschewsky, *P. M. Shaworonkoff* und *V. A. Aepelbaum*, Gemeinsame Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten unter Druck. 1. Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser aus seinen Gemischen mit Wasserstoff bei 20° und 30° C und Gesamtdruck bis 30 kg/cm². (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 10. 35.)

Theodor Förster, Über die experimentelle Bestimmung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 10. 35.)

Paul Günther, *R. Meyer* und *F. Müller-Skjold*, Zur Thermochemie der Stickstoff-Wasserstoffsäure. (Eingegangen am 2. 11. 35.)

Sorption und Diffusion von Ammoniak in Analcim.

Von

Arne Tiselius.

(Frick Chemical Laboratory, Princeton N. J., U. S. A.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 9. 35.)

In Fortsetzung von früheren Arbeiten werden die Sorption und die Diffusion von Ammoniak in dem Zeolith Analcim untersucht, der wegen seiner verhältnismässig einfachen Struktur besonders geeignet erscheint. Es werden einige Isothermen aufgenommen, direkte Diffusionsmessungen an Einzelkristallen mit einer optischen Methode ausgeführt und auch Messungen der Aufnahmegeschwindigkeit an Pulvern. Den Zusammenhang der Ergebnisse mit der Struktur und der Anordnung der Sorptionsstellen im Kristall wird diskutiert.

Untersuchungen von Sorptionserscheinungen in Zeolithkristallen sind besonders deshalb von Interesse, weil die sorbierten Moleküle gittermässig geordnet sind, was in einigen einfachen Fällen durch Röntgenstrukturuntersuchungen gezeigt werden konnte. Nach W. H. Taylor[1]) sind die Wassermoleküle in den bisher untersuchten Zeolithgittern an bestimmten Gitterstellen gebunden. In einigen Fällen, z. B. Thomsonit, gibt es drei verschiedene Arten derartiger Gitterstellen, in anderen, z. B. Eddingtonit und Skolezit, gibt es zwei, während in zwei von den bisher untersuchten Strukturen, Analcim und Natrolith, nur eine einzige Art von Sorptionsstellen für Wassermoleküle vorliegt. Chabasit, der bezüglich Sorption am eingehendsten untersucht worden ist, soll nach Wyart[2]) zwei Stellen besitzen. Es scheint deshalb von besonderem Interesse, um möglichst einfache Verhältnisse zu realisieren, die beiden Zeolithe Analcim und Natrolith näher zu untersuchen. Wichtig ist auch, dass diese Kristalle besonders wenig Wasser enthalten, was verhältnismässig grosse, gegenseitige Abstände zwischen den Sorptionsstellen bedeutet.

In der vorliegenden Arbeit wird das System entwässertes Analcim + Ammoniak studiert, sowohl bezüglich Gleichgewicht als auch Kinetik. Sie ist eine Fortsetzung der früheren, ähnlichen Arbeiten

---

[1]) Taylor, W. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 80. [2]) Wyart, J., Thèses. Paris 1933. S. 48 und 65 bis 66.

vom Verfasser[1]), teilweise unter Mitarbeit von S. BROHULT[2]). Diese Arbeiten beschäftigten sich mit Heulandit und Chabasit.

Die ersten diesbezüglichen Untersuchungen an Analcim wurden von G. FRIEDEL[3]) ausgeführt, der die Aufnahme von Wasser und Ammoniak in gepulverten, entwässerten Kristallen dieses Minerals untersuchte. Er fand, dass die Aufnahme sehr langsam erfolgt, und Gleichgewichte liessen sich nur mit grosser Schwierigkeit bestimmen. Für Ammoniak wurden keine Gleichgewichte erzielt. Diese Langsamkeit der Sorptionserscheinungen, welche die Arbeit sehr zeitraubend macht, ist wohl die Ursache dafür, dass Analcim, trotz der Einfachheit seiner Struktur, so wenig untersucht worden ist, während Chabasit, der viel komplizierter gebaut ist, der beliebteste Gegenstand für Untersuchungen auf diesem Gebiet zu sein scheint.

Ein entwässerter Analcimkristall sorbiert bei Zimmertemperatur überhaupt keine messbare Menge Wasserdampf oder Ammoniak, während Chabasit unter denselben Bedingungen sehr schnell Sättigung erreicht. Etwas über 100° C beginnt eine langsame Aufnahme, aber die Gleichgewichtseinstellung nimmt noch bei 250° C mehrere Tage in Anspruch. Die Sorptionsgeschwindigkeit steigt rasch mit der Temperatur.

Methodik und Apparatur.

Zur Messung der Gleichgewichte und Aufnahmegeschwindigkeiten wurde die gewöhnliche volumetrische Methode benutzt. Ausserdem kam zur Untersuchung der Sorptionserscheinungen an einzelnen Kristallen die früher beschriebene optische Methode zur Verwendung, die eine direkte mikroskopische Beobachtung der Aufnahme von sorbierten Substanzen ermöglicht, durch Messung der damit verknüpften Änderung der Doppelbrechung. Die Sorptionswaage, die in einer früheren Untersuchung verwendet wurde[4]), hat keine besonderen Vorteile gegenüber der volumetrischen Methode, wenn es sich nicht um leicht kondensierbare Dämpfe handelt, wie Wasser z. B., und ist weniger genau, besonders für kleine sorbierte Mengen.

Die Volumenmessungen wurden mit einer kompensierten Gasbürette ausgeführt, was die Ablesungen unabhängig vom äusseren

---

[1]) TISELIUS, A., Nature **133** (1933) 212. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 425. [2]) TISELIUS, A. und BROHULT, S., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 248. [3]) FRIEDEL, G., Bull. Soc. franç. Minéral. **19** (1896) 94, 363; **21** (1898) 5. [4]) TISELIUS, A. und BROHULT, S., loc. cit.

Druck macht[1]). Zur Druckmessung diente ein gewöhnliches Quecksilbermanometer und für kleine Drucke auch ein kleines McLeod, womit auch die Güte des Vakuums kontrolliert werden konnte.

Bei Bestimmung der Aufnahmegeschwindigkeiten wurde der Druck durch eine elektrische Regulieranordnung konstant gehalten, die von H. S. Taylor und C. P. Strother[2]) beschrieben worden sind, und die sich sehr gut bewährt hat.

Die Hähne wurden mit „Apiezon Grease L" gefettet, das ja einen ausserordentlich kleinen Dampfdruck besitzt. Zur Evakuierung diente eine Quecksilberdampfpumpe mit Vorpumpe und Dampffalle mit flüssiger Luft. Als Temperaturbäder wurden für die Isothermen verschiedene siedende Flüssigkeiten benutzt, sonst ein elektrischer Ofen mit einem Kupferblock, dessen Temperatur mit Hilfe eines kalibrierten Thermoelementes bestimmt wurde. Die Siedepunkte der Flüssigkeiten wurden auf PTR-geeichten Normalthermometern abgelesen.

Versuchsmaterial.

Für die vorliegende Untersuchung wurden ausschliesslich einige sehr schöne, wasserklare Analcimkristalle benutzt, die der Verfasser auf den Färöern gesammelt hatte. Das Material wurde sorgfältig von mitfolgenden fremden Mineralien befreit, mit reinem, umdestilliertem Benzol mehrmals gewaschen und bei Zimmertemperatur und Luftfeuchtigkeit getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung (Tabelle 1).

Tabelle 1. Analyse von Analcimkristallen (Färöer).

Na_2O	13·02%
(K_2O	Spur)
(CaO	Spur)
Al_2O_3	22·21%
SiO_2	56·42%
H_2O	8·67%
	100·32%

Für die Sorptionsstudien wurde das Material in einem Achatmörser so fein wie möglich gepulvert, was bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in diesem Mineral sehr wichtig ist. Für die optischen Studien wurden dünne Platten (0·5 bis 0·9 mm) parallel zu den Kuben- oder Diagonalflächen geschliffen.

[1]) Siehe z. B. Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. S. 43.

[2]) Taylor, H. S. und Strother, C. O., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 586.

Das Ammoniak wurde aus umkristallisiertem Ammoniumchlorid (vorher mit Permanganat gekocht) und Kalk dargestellt, über Natronkalk und Natrium getrocknet, mit flüssiger Luft kondensiert und dabei eventuell gebildeter Wasserstoff abgepumpt.

Vor dem Beginn einer Versuchsreihe wurde das Analcim bei 550° bis 600° C 4 bis 6 Stunden lang evakuiert, und dadurch das Wasser ausgetrieben.

Sorptionsgleichgewichte.

Auch mit sehr fein gepulvertem Material war es unmöglich, sichere Gleichgewichtseinstellungen bei Temperaturen unter etwa 275° C zu beobachten. Nach 7 Tagen nahm das Analcim noch etwas Ammoniak auf. Bei 302° C (kochendes Diphenylamin) gaben Sorptions- und Desorptionsbestimmungen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Resultate nach einer Einstellungsdauer von 3 bis 4 Tagen. Die Messungen sind also sehr zeitraubend, und es konnten nicht so viele Bestimmungen wie vielleicht wünschenswert ausgeführt werden.

Tabelle 2 und Fig. 1 geben die Ergebnisse bei drei verschiedenen Temperaturen (siedendes Diphenylamin 302° C, siedendes Anthracen 341·3° C und 385° C, mit Ofen und Thermoelement).

Tabelle 2. Sorptionsgleichgewichte von Ammoniak an Analcim bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur des Bades oder des Ofens t °C	Druck p mm Hg	Sorbiertes Volumen A cm³ pro g wasserfreien Materials zu 0° und 760 mm reduziert	p/A
302	7·1	0·34	20·8
	38·6	1·82	21·2
	71·5	3·34	21·4
	126·5	5·78	21·85
	159·3	7·20	22·15
	241·6	10·57	22·8
	266·8	11·64	22·9
	386·5	16·12	24·0
	470·8	19·20	24·9
	593·1	23·20	25·6
	760·6	27·50	27·6
	1166·2	37·00	31·5
	1385·4	40·25	34·4
341·3	62·1	1·17	53·1
	167·8	3·06	54·9
	754·0	12·80	58·8
	1387·0	21·8	63·6
385	268·0	2·05	130
	765·1	5·85	130
	1521·0	11·05	138

Aus diesen Isothermen berechnet man folgende Werte für die (differentiale) Sorptionswärme Q, bei verschiedenen sorbierten Mengen A aus dem CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gesetz (Tabelle 3).

Tabelle 3. Sorptionswärmen von Ammoniak an Analcim, berechnet aus den Isothermen für 302° C und 341·3° C.

Sorbierte Menge A cm³	Sorptionswärme Q cal
5	16880
10	16530
15	16860
20	16700
25	16350
Mittel:	16640

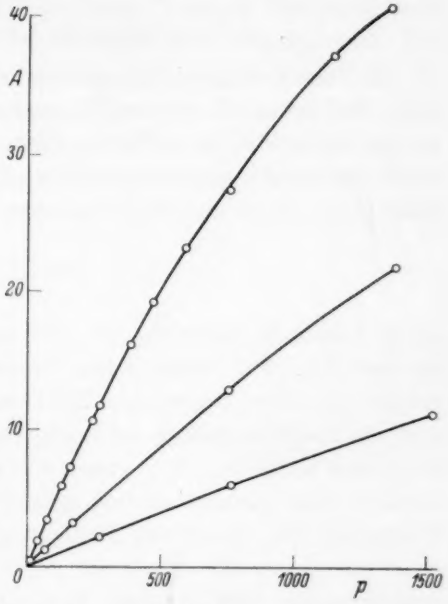


Fig. 1. Sorptionsisothermen von Ammoniak an Analcim.

Für die Berechnung bei $v = 25$ cm³ musste der der 341·3°-Isotherme entsprechende Druck durch Extrapolation dieser Isotherme bestimmt werden.

Man ersieht hieraus, dass die Sorptionswärme im untersuchten Gebiet fast unabhängig von der Belegung ist. Wegen der Geradlinigkeit der Isothermen bei kleinen Drucken ist dies so auch für $A < 5$ cm³. Bei grösseren sorbierten Mengen findet wahrscheinlich ein Abfall in Q statt (siehe weiter unten).

Besprechung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Wie schon oben erwähnt, sind die in einem Zeolithkristall sorbierten Moleküle oder Atome wahrscheinlich grösstenteils an bestimmten Gitterstellen gebunden. Direkt bewiesen ist das zunächst nur für Wasser[1]) und für Quecksilberdampf[2]). Sehr wahrscheinlich ist es so auch für Ammoniak, dessen Moleküle ja in verschiedenen Hinsichten dem Wassermolekül sehr ähneln, und das ja auch wie Wasser von dem Gitter unter Abgabe von einer grossen Wärmemenge

[1]) TAYLOR, W. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 80. [2]) WYART, J., Thèses. Paris 1933. S. 67.

festgehalten wird. Moleküle, die nur sehr schwach gebunden sind, wie z. B. Wasserstoff, mögen vielleicht mehr oder wenig frei im Gitter beweglich und nur teilweise gewissen Gitterstellen zugeordnet sein.

1. Verwendung der LANGMUIR-Gleichung.

Bei der wahrscheinlich gittermässigen Sorption, scheint ein Versuch zur Anwendung von LANGMUIRS Gleichung berechtigt. (Es macht natürlich keinen Unterschied, dass hier ein dreidimensionaler statt ein zweidimensionaler Fall vorliegt.) LANGMUIR hat selbst mit besonderem Nachdruck hervorgehoben, dass seine einfachste Gleichung

$$A = \frac{abp}{1+bp} \tag{1}$$

einen Idealfall darstellt, der nur ausnahmsweise der Wirklichkeit entspricht[1]). Die wesentlichen Voraussetzungen sind: die Sorption erfolgt an einer begrenzten Zahl von Gitterstellen derselben Art, und die Sorptionsenergie ist unabhängig von der Zahl der schon gebundenen Moleküle. Wir wissen schon, dass die erste Bedingung für Analcim und Ammoniak mit grosser Wahrscheinlichkeit erfüllt ist. Wesentlich für die zweite Bedingung ist, dass die Bindungsenergie einer Sorptionsstelle durch die Betätigung der Nachbarstellen nicht beeinträchtigt wird, weiter, dass zwischen gebundenen Molekülen keine gegenseitige Einwirkung (Repulsion, Attraktion) stattfindet. Wenn diese Bedingungen streng erfüllt sind, ist die Gültigkeit einer Sorptionsgleichung von der obigen Form eine thermodynamische Notwendigkeit, ganz unabhängig von besonderen Annahmen über den Mechanismus der Sorption. Die relativ gute Konstanz der Sorptionswärme Q in Tabelle 3 zeigt, dass die zweite Bedingung in dem untersuchten Konzentrationsintervall genügend erfüllt ist, obwohl Q bei grösseren Konzentrationen wahrscheinlich auch hier (wie fast immer) abfällt (siehe weiter unten). Bei der Äquivalenz der Gitterstellen wird dies wohl am einfachsten als eine Repulsion zwischen sorbierten Dipolmolekülen gedeutet.

Man sieht direkt an der Fig. 1, dass die Isothermen für niedrige Drucke geradlinig verlaufen, im Einklang mit der Theorie. Zur näheren Prüfung bei höheren Drucken ist in Fig. 2, p/A gegen p auf-

[1]) LANGMUIR, I., NOBEL-Vortrag. Stockholm 1932. Auch in Chem. Rev. **13** (1933) 147.

getragen. Die Werte liegen bis A ungefähr $= 25$ cm³ auf einer Geraden, wie es die Gleichung

$$a\frac{p}{A} = p + \frac{1}{b} \tag{2}$$

fordert. Aus dem Winkelkoeffizient dieser Geraden berechnet man $a = 124$ cm³ (302°-Isotherme) und $a = 125$ cm³ (341·3°-Isotherme). Die 385°-Isotherme erlaubt keine Berechnung von a in dieser Weise, da sie fast in dem ganzen untersuchten Gebiet geradlinig verläuft. Die Konstante a bedeutet ja die maximale sorbierte Menge und es ist eine gute Stütze für die Anwendbarkeit der Theorie, dass dieser Wert

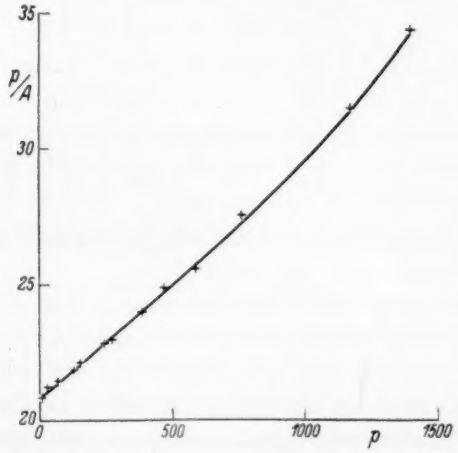


Fig. 2. Die Ergebnisse der Isothermenmessungen in einem Diagramm nach Langmuir aufgetragen.

gut mit dem aus dem Wassergehalt berechneten übereinstimmt: der Wassergehalt 8·67 % entspricht bei äquivalenter Substitution einem maximalen Ammoniakgehalt von 118 cm³.

Oberhalb etwa $A = 25$ cm³ biegt die Kurve offenbar beträchtlich von der geraden Linie ab, und zwar einer kleineren sorbierten Menge als der theoretischen entsprechend. Da a eine Konstante sein muss, beruht diese Abweichung auf einer Konzentrationsabhängigkeit von b, wie die folgende Tabelle 4 zeigt.

Für $A < 25$ cm³ zeigen also die b-Werte gute Konstanz. Wenn a temperaturunabhängig ist, muss bei verschiedenen Temperaturen und konstantem A auch bp konstant sein, also

$$\frac{b_{T_1}}{b_{T_2}} = \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} = \frac{e^{Q/RT_1}}{e^{Q/RT_2}}, \tag{3}$$

Tabelle 4. Werte von der Konstante b in der LANGMUIR-Gleichung bei verschiedenen sorbierten Mengen.

a ist konstant, und gleich 124·5 cm³.

Temperatur °C	A (cm³)	$b = \frac{A}{p(a-A)}$	$\frac{b}{e^{Q/RT}}$
302	5	$3{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}818 \cdot 10^{-10}$
	10	$3{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	
	15	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	
	20	$3{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$	
	25	$3{\cdot}81 \cdot 10^{-4}$	
	30	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$	
	35	$3{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$	
	40	$3{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$	
341·3	5	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}813 \cdot 10^{-10}$
	10	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	
	15	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	
	20	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$	
	25 (extrapol.)	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	
385	5	$6{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}889 \cdot 10^{-10}$
	10	$6{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	

wo Q die Sorptionswärme ist. Dies wird in der letzten Kolumne der Tabelle 4 bestätigt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Sorption von Ammoniak an Analcim offenbar dem idealen LANGMUIRschen Fall sehr nahekommt, allerdings nur für kleine und mässige sorbierte Mengen. Die Anwendung der Gleichung auf die experimentellen Ergebnisse liefert auch einen Wert für die maximale sorbierte Menge a, der dem aus dem äquivalenten maximalen Wassergehalt berechneten nahekommt, und im untersuchten Gebiet keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Konstante b lässt sich, im Einklang mit der Theorie, als $b = \text{const} \cdot e^{Q/RT}$ schreiben, wo Q die Sorptionswärme ist.

Bekanntlich findet man in der Literatur eine grosse Zahl von Adsorptionsmessungen, die der Gleichung (1) gut gehorchen. Meistens findet man aber auch in diesen Fällen, dass die Sorptionswärme auch bei sehr kleinen adsorbierten Mengen mit wachsender Belegung abfällt, und dass a temperaturabhängig ist. Das letztere ist z. B. im hohen Grade der Fall mit LANGMUIRS eigenen Messungen an Glimmer und anderen Oberflächen[1]). Er fand für Stickstoff $a = 0{\cdot}085$ bei 90 $K°$, $0{\cdot}0176$ bei 155° K; für Methan $a = 0{\cdot}107$ (90° K), $a = 0{\cdot}009$ (155° K); für Kohlenoxyd $a = 0{\cdot}65$ (90° K), $a = 0{\cdot}0069$ (155° K), also eine enorme

[1]) LANGMUIR, I., J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1361.

Temperaturabhängigkeit, die wohl nur bei der Annahme von Adsorptionsstellen sehr verschiedener Art verständlich wird.

Es scheint von Interesse, dass Analcim (und wahrscheinlich auch einige andere Zeolithe) als Adsorbens auch bezüglich Temperaturabhängigkeit der Sorption besonders einfache Fälle darstellen.

2. Berechnung des Sorptionsvolumens.

Die Proportionalität zwischen sorbierter Menge und Druck am Anfang der Isothermen und die Tatsache, dass die Proportionalitätskonstante eine Exponentialfunktion der Temperatur darstellt, gemäss der Gleichung

$$A = abp = a \cdot \text{const} \cdot e^{Q/RT} \cdot p \tag{4}$$

gibt Anlass dazu, die Sorption als eine nach BOLTZMANNS Gesetz bestimmte Verteilung des Sorbats zwischen Gas und Kristall anzusehen. Dies ist auch der Ausgangspunkt der thermodynamischen Herleitung von Adsorptionsgleichungen von der Form (1), wie sie mehrere Autoren gemacht haben[1]). Man erhält, unter denselben Voraussetzungen wie bei LANGMUIR (siehe oben S. 406)

$$\Theta = \frac{N\bar{v}e^{Q/RT}n}{1 + N\bar{v}e^{Q/RT}n}. \tag{5}$$

Hier ist Θ das Verhältnis der tatsächlich aufgenommenen zur maximalen Menge, N die AVOGADROsche Konstante, $\bar{v}$ das Volumen jeder Sorptionsstelle in Kubikzentimeter, Q die Sorptionswärme und R die Gaskonstante pro Mol, n die Konzentration in der Gasphase in Mol pro Kubikzentimeter. Man sieht, dass b, die oben bestimmte Konstante, gleich $\frac{N\bar{v}}{RT} e^{Q/RT}$ wird, was unter Benutzung der Werte von $b/e^{Q/RT}$ aus der Tabelle 4 folgende Werte von $\bar{v}$ gibt: bei 302° $1{\cdot}08 \cdot 10^{-26}$ cm³; bei 341·3° $1{\cdot}16 \cdot 10^{-26}$ cm³ und bei 385° $1{\cdot}29 \cdot 10^{-26}$ cm³, alles pro Molekül NH_3. Offenbar ist das Elementarvolumen $\bar{v}$ viel kleiner als das Volumen eines Ammoniakmoleküles, was aber nicht besonders bemerkenswert ist, da ja nur dasjenige Volumen, das dem Schwerpunkt des Moleküles bei seiner Bewegung zur Verfügung steht, in Frage kommt. E. RABINOWITSCH[2]) fand in einer Untersuchung der Sorption verschiedener Gase an Chabasit, dass wenigstens für H_2 und N_2 das Elementarvolumen aus dem gesamten leeren Volumen in

[1]) HERZFELD, K. F., in MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Bd. III/2 (1925) S. 300 bis 301. HÜCKEL, E., Adsorption und Kapillarkondensation. 1928. S. 153 bis 166. [2]) RABINOWITSCH, E., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 43.

entwässertem Chabasit durch Division mit der maximalen Zahl sorbierter Moleküle in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden kann. Das Leervolumen wird durch Vergleich der Dichte mit ähnlich gebauten, aber wasserfreien Mineralien bestimmt. Eine ähnliche Berechnung für das System Ammoniak + Analcim liefert viel zu hohe Werte: es wird statt des beobachteten Wertes von 10^{-26} cm^3 ungefähr $3 \cdot 10^{-23}$ cm^3 gefunden.

Abgesehen davon, dass die Sorption an Chabasit viel komplizierter verläuft und nicht gut der einfachen LANGMUIR-Isotherme gehorcht, ist es wenig wahrscheinlich, dass das ganze Leervolumen bei der Sorptionsverteilung immer ins Spiel tritt. Die genannten Gase sind mit verhältnismässig schwacher Energie gebunden ($Q = 1800$ cal für H_2, 4900 cal für N_2) während für Ammoniak + Analcim $Q = 16600$ cal. Die Diffusion durch den Chabasitkristall erfolgt auch ausserordentlich viel schneller. Diese Tatsachen machen es wahrscheinlich, dass die Sorption in den erstgenannten Fällen nicht streng gittermässig erfolgt, so dass die Moleküle sich im ganzen Sorptionsraum relativ frei bewegen können. Dies wäre auch im Einklang mit den Schlüssen, die SIMON[1]) aus Messungen der spezifischen Wärme von an Chabasit sorbiertem Wasserstoff gezogen hat.

Zur Schätzung des Elementarvolumens $\bar{v}$ sollte bei gittermässiger Sorption eine andere Methode zur Verwendung kommen. Bei statistischer Berechnung von Dampfdrucken einer Substanz, deren Moleküle in einem Gitter Schwingungen ausführen, hat man

$$\bar{v} = \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} : 2\pi\bar{\nu} \right)^3, \tag{6}$$

wo k die BOLTZMANNsche Konstante, m die Masse des Moleküls, und $\bar{\nu}$ die mittlere Frequenz seiner Schwingungen gegen das Gitter bedeuten[2]). Für $\bar{\nu}$ kann man in dem vorliegenden Fall nur sehr unsichere Schätzungen machen. Die Frequenzen in Kristallen liegen im Gebiet 100 bis 4000 cm^{-1}, also gleich $3 \cdot 10^{12}$—$12 \cdot 10^{13}$ pro Sekunde, was $\bar{v} = 3 \cdot 10^{-25}$ bis $5{\cdot}3 \cdot 10^{-30}$ cm^3 entspricht. Wahrscheinlich ist die Frequenz ziemlich niedrig, da die Bindung im Vergleich mit den meistens vorkommenden schwach ist. Für NH_3-Moleküle, die in Komplexen mit verschiedenen Kationen gebunden sind, ein Fall der nach dem folgenden wahrscheinlich der Bindung von NH_3 und H_2O

[1]) SIMON, F., Z. Elektrochem. **34** (1928) 528. [2]) Siehe z. B. HERZFELD, K. F., Kinetische Theorie der Wärme. MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik. 11. Aufl Bd. III/2. S. 223 und 298.

in Zeolithen ähnelt, fand DAMASCHUN[1]) durch Messungen des RAMAN-Effektes ν-Werte von 340 bis 428 cm^{-1}, also $\bar{v} = 5 \cdot 10^{-27}$ cm^3.

Jedenfalls sieht man, dass den tatsächlich gefundenen $\bar{v}$-Werten ($1{\cdot}1-1{\cdot}3 \cdot 10^{-26}$ cm^3), entsprechend $\bar{\nu} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{13}$, eher die Grössenordnung eines im Gitter schwingenden als eines im ganzen Sorptionsraum frei beweglichen Moleküls zukommt ($\bar{v} = 3 \cdot 10^{-23}$ cm^3).

3. Die Sorptionswärme.

Die Sorptionswärme, im Mittel 16640 cal, kommt sehr nahe dem Wert, den EVANS[2]) durch direkte calorimetrische Messungen an Ammoniak + Chabasit fand (16 bis 17000 cal). Die Kräfte, die Sorption bewirken, sind bei verschiedenen Zeolithen wahrscheinlich nicht sehr verschieden gross, wie auch die Messungen der Sorptionswärmen von Wasser zeigen[3]). Die individuellen Unterschiede treten vorwiegend in derartigen Fällen hervor, wo die verschiedenen Abstände der Sorptionsstellen in den verschiedenen Zeolithen zum Ausdruck kommen, z. B. in der maximal sorbierten Menge und in den verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten sorbierter Moleküle durch die Kristalle.

Nach den Röntgenstrukturuntersuchungen von W. H. TAYLOR und Mitarbeitern[4]), befindet sich ein Wassermolekül in einem Analcimkristall zwischen zwei Natriumionen und zwei Sauerstoffionen, im Inneren eines Tetraeders, an dessen vier Ecken die Ionen sitzen. Ähnliches gilt auch für andere Zeolithe. Diese Anordnung ähnelt sehr derjenigen von Kristallwasser in Salzhydraten, z. B. Gips. Die Moleküle befinden sich offenbar in einem sehr starken elektrostatischen Feld, was wohl erklärt, warum Dipolmoleküle, wie H_2O und NH_3, in Zeolithen besonders grosse Sorptionswärmen zeigen.

Sorptionsgeschwindigkeit.

Wie schon erwähnt, sorbiert das Analcim Ammoniak und andere Gase sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei höheren Temperaturen, und eignet sich daher besonders gut für kinetische Studien innerhalb bequem zugänglicher Temperaturgebiete.

Man kann sich vorstellen, dass die Sorption im allgemeinen in wenigstens drei Schritten erfolgt, deren jeder für sich geschwindig-

[1]) DAMASCHUN, J., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 93. [2]) EVANS, M. G., J. chem. Soc. London **1931**, 1556. Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 97. [3]) HEY, M. H., Mineral. Mag. **23** (1932 bis 1934) 86, 262, 436, 487. [4]) TAYLOR, W. H., Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 80.

keitsbestimmend sein kann, wenn er langsamer als die anderen erfolgt. Erstens die Diffusion durch die Gasphase, was wohl nur bei extrem niedrigen Drucken oder auch, wenn die übrigen Phasen extrem schnell verlaufen, eine Rolle spielen kann. Zweitens die Bindung der Moleküle an den Sorptionsstellen. Drittens die Diffusion von schon sorbierten Molekülen zu unbesetzten Sorptionsstellen.

H. S. Taylor und seine Mitarbeiter haben besonders hervorgehoben, dass der zweite Prozess, den man früher allgemein als sehr schnell verlaufend angenommen hatte, in manchen Fällen (z. B. an Katalysatoroberflächen) eine gewisse Zeit fordert, die mit steigender Temperatur schnell abnimmt. Dies ist ganz analog zu gewöhnlichen chemischen Reaktionen und ist zu erwarten, wenn die Adsorption eine tiefgehende Änderung in den Bindungsverhältnissen einschliesst, z. B. die Dissoziation eines H_2-Moleküles in zwei adsorbierte H-Atomen. Wenn dieser Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man aus dem Temperaturkoeffizienten der Adsorptionsgeschwindigkeit eine Aktivierungswärme berechnen (woher der Name „aktivierte Adsorption" stammt). Dies ist in voller Analogie zu gewöhnlichen, homogenen, chemischen Reaktionen, und die Aktivierungswärme ist von derselben Grössenordnung.

Die Diffusion in Festkörpern ist während der letzten 10 bis 20 Jahre Gegenstand einer grossen Anzahl von Untersuchungen gewesen[1]). Die Diffusion in Kristallen kann entweder direkt durch das Gitter oder (gewöhnlicher) durch Poren (Smekal-Poren) stattfinden. In beiden Fällen beobachtet man sehr grosse Temperaturkoeffizienten, die Aktivierungswärmen von derselben Grössenordnung wie für chemische Reaktionen entsprechen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Sorptionsprozessen manchmal aktivierte Adsorption und Diffusion zusammenwirken, und es ist nicht ohne weiteres möglich, nur durch Messungen der Aufnahmegeschwindigkeit von Gasen zu entscheiden, welcher von den beiden Effekten geschwindigkeitbestimmend ist, ob also der beobachtete Temperaturkoeffizient einer Aktivierungswärme der Diffusion oder der Adsorption entspricht.

In einer Untersuchung der Aufnahme von Wasserdampf in einem Zeolithkristall (Heulandit), wobei eine direkte optische Beobachtungs-

[1]) v. Hevesy, G., Z. Elektrochem. **39** (1933) 490. Smekal, A. in Handbuch der Physik von Geiger-Scheel. 2. Aufl. Bd. XXIV/2, Kap. 5, besonders S. 861 bis 876.

methode zur Verwendung kam, konnte der Verfasser zeigen[1]), dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Konzentration an der Oberfläche des Kristalles war nämlich während der ganzen Zeit des Eindringens des Wasserdampfes konstant und gleich dem Sättigungswert bei dem fraglichen Druck. Wieweit dies auch für andere Zeolithe und andere Gase der Fall ist, kann nur durch Untersuchung jedes einzelnen Falles entschieden werden.

Es muss aber hervorgehoben werden, dass die Tatsache, dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, die Möglichkeit aktivierter Adsorption in diesem Fall nicht ausschliesst. Die Diffusion in Kristallen oder auf Kristalloberflächen geht ja nach den heutigen Vorstellungen (siehe weiter unten) in einer Reihe von Sprüngen der diffundierenden Teilchen von besetzten zu unbesetzten Gitterstellen vor sich, und besteht also, wenigstens gewissermassen, in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Desorptions- und Sorptionsprozessen, auch wenn das Molekül zwischen zwei Sorptionsstellen nicht vollkommen frei ist. Wenn diese Prozesse eine Aktivierungsenergie fordern, muss wenigstens ein Teil dieser Energie in die gemessene Aktivierungswärme der Diffusion eingehen. Man kann aber sagen, dass in dem Falle von Wasser in Heulandit, die Aktivierungsenergie sehr klein sein muss, da das Gleichgewicht an der äusseren Oberfläche des Kristalles so schnell erreicht wird.

1. Absolutmessungen an einzelnen Kristallen (geschliffenen optischen Präparaten).

Die Darstellung von optischen Analcimpräparaten ist nicht so einfach wie bei Heulandit, wo Spaltblätter direkt verwendet werden konnten. Bei Heulandit war die Untersuchung auch dadurch erleichtert, dass die Diffusion senkrecht zu den Spaltflächen Null war, was eine „seitliche" Beobachtung der Diffusion in anderen Richtungen ohne weiteres ermöglichte. Die Methode beruht auf der Messung der zeitlichen Veränderung der Doppelbrechung eines Kristalles während der Eindiffusion einer sorbierten Substanz. Zur Untersuchung gelangten geschliffene und polierte Platten. Das Präparat befand sich in einer Quarz-Mikroküvette mit vakuumdicht angeschmolzenen Fenstern aus planparallelem, optischem Quarzglas. Die Küvette, in einem Mikroofen eingeschlossen, ermöglichte Beobachtungen im Vakuum bis ungefähr 500° C. Durch einen Schliff wurde sie mit den

[1]) Tiselius, A., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 425.

übrigen Apparatenteilen verbunden. Dieser Schliff wurde mit „Apiezon Grease L" gefettet und mit Wasser gekühlt.

Ammoniakgas wurde in einen grossen Glasbehälter eingeschlossen. Da die aufgenommene Ammoniakmenge sehr gering war, blieb der Druck praktisch konstant.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Das Analcimblättchen wurde erst sehr vorsichtig entwässert durch Erhitzung bis 550° C unter ständigem Pumpen. Die grösste Schwierigkeit liegt darin, dass in bei weitem den meisten Fällen das Blättchen zerspringt und undurchsichtig wird. Es gelang aber mehrmals, entwässerte Blättchen darzustellen, die wenigstens in gewissen Teilen vollkommen klar und durchsichtig waren und optische Messungen ermöglichten. Durch Sättigung des Kristalles mit Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen und Drucken (wobei die entsprechenden sorbierten Mengen der bekannten Isothermen entnommen wurden), und Messung der Doppelbrechung konnte deren Abhängigkeit von der sorbierten Menge bestimmt werden. Ein natürlicher Analcimkristall, mit Wasser gesättigt, zeigt eine Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0{\cdot}00030$, die durch Entwässerung stark ansteigt und für den wasserfreien Kristall $n_\gamma - n_\alpha = 0{\cdot}00221$ wird. Derartige Messungen wurden zuerst von Friedel angestellt[1]). Er fand eine mit der Entwässerung steigende Inhomogenität der Doppelbrechung. In den hier beschriebenen Bestimmungen zeigte immer die Kristallplatte homogene Doppelbrechung in einem grossen Felde in der Mitte, während Abweichungen nahe an den Kanten immer vorhanden waren, was wohl durch Deformationsspannungen verursacht wurde.

Durch Sorption von Ammoniak fällt die Doppelbrechung wieder, und zwar für kleine sorbierte Mengen linear mit der Konzentration (Fig. 3).

Die Diffusion wurde immer in einem Gebiet des Kristalles beobachtet, das von den Kanten genügend entfernt war, so dass nur Diffusion in der Beobachtungsrichtung für die Änderung der Doppelbrechung verantwortlich war. Diese Beobachtungsmethode ist früher diskutiert worden[2]) und gibt folgende Gleichung für den Anfang der Diffusion:

$$\frac{\Delta m}{4 c_p} = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \qquad (7)$$

[1]) Friedel, G., Bull. Soc. franç. Minéral. **19** (1896) 363. [2]) Tiselius, A., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 438.

Hier ist Δm die durch 1 cm² während der Zeit t sec eindiffundierte Menge, c_p die Konzentration im Kristall beim Gleichgewicht, D die Diffusionskonstante.

Δm wird also durch Messungen des Gangunterschiedes Γ in einem Kristallblättchen der Dicke d cm bestimmt. Wenn diese Änderung nach t sec $\Delta\Gamma$ cm beträgt, wird die entsprechende Änderung der Doppelbrechung also $\Delta\Gamma/d$, was nach Fig. 3 eine Zunahme ΔA cm³ der pro 1 g aufgenommene Menge um $\Delta A = 5{\cdot}53 \cdot 10^4 \cdot \Delta\Gamma/d$ bedeutet. Wenn Beobachtungen in genügend grosser Entfernung von den Rändern der Kristallplatte gemacht werden, muss das gemessene ΔA nur

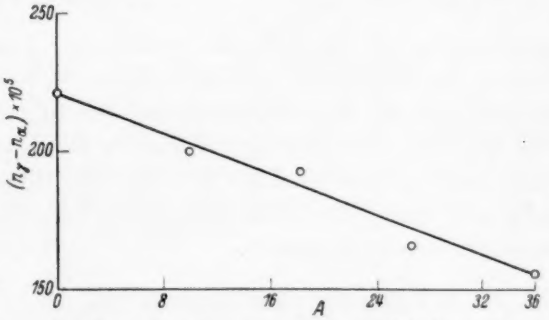


Fig. 3. Änderung der Doppelbrechung in einem Analcimkristall durch Aufnahme von Ammoniak.

auf der Diffusion in der Beobachtungsrichtung beruhen. Wenn die Dichte von wasserfreiem Analcim ϱ ist, wird daher

$$\Delta m = d \cdot \Delta A \cdot \varrho = 5{\cdot}53 \cdot 10^4 \cdot \varrho \cdot \Delta\Gamma. \tag{8}$$

Da aber $c_p = A \cdot \varrho$, so bekommt man

$$\frac{5{\cdot}53 \cdot 10^4 \cdot \Delta\Gamma}{4A} = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \tag{9}$$

wo A in cm³ unter Normalbedingungen, $\Delta\Gamma$ in cm, D in cm² sec^{-1} und t in sec ausgedrückt werden sollen.

Folgende Tabelle 5 gibt die Ergebnisse von einem Versuch bei 302° C.

Die Wegunterschiede sind also sehr klein, und die Messungen deshalb nicht sehr genau. Bei höheren Temperaturen werden die Effekte noch kleiner. Es wurde eine Bestimmung bei 342° C gemacht, die $D = 2{\cdot}5 - 3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ ergab. Der Temperaturkoeffizient kann indessen viel genauer durch Relativmessungen der Aufnahmegeschwindigkeit (an gepulverten Kristallen) mit der volumetrischen Methode bestimmt werden, wie unten näher angegeben wird.

Tabelle 5. Diffusion von Ammoniak in einer 0·92 mm dicken Platte von Analcim, parallel der Kubenfläche geschliffen.

Temperatur 302° C. Druck 761·2 mm. $A = 27{\cdot}5$ cm³ pro Gramm.

t sec	$\sqrt{t}$	$\Delta\Gamma \cdot 10^7$ cm	$D \cdot 10^8$ cm² · sec^{-1}
0	0	0	—
900	30	40	1·4
3600	60	66	1·0
8100	90	119	1·4
14400	120	151	1·2
22500	150	183	1·2
			Mittel: 1·2

Eine Bestimmung an einer Platte, parallel der Diagonalfläche geschliffen, ergab bei 302° C, $D = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm² sec^{-1}, also innerhalb der Versuchsfehler dasselbe Ergebnis wie oben. Wie in der erwähnten Untersuchung über die Diffusion von Wasser in Heulandit[1]) wurde auch hier gefunden, dass während der Diffusion die Doppelbrechung an den Kanten sehr nahe dem Wert kommt, der dem Gleichgewicht bei dem fraglichen Druck entspricht.

2. Messungen an Kristallpulvern.

Da bei den meisten Messungen der Sorptionskinetik das Adsorbens als Pulver von unbekannter äusseren Oberfläche vorliegt, können natürlich derartige Bestimmungen keine Absolutwerte der Diffusionsgeschwindigkeit geben. Durch Vergleich von Aufnahmegeschwindigkeiten an demselben Pulver bei verschiedenen Drucken und Temperaturen können aber Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit bestimmt werden, und zwar viel genauer als nach der direkten optischen Methode.

Eine allgemeine Gleichung zwischen Zeit t, Diffusionskonstante D und aufgenommener Menge ΔA fordert natürlich genaue Kenntnis nicht nur der Oberfläche, sondern auch der geometrischen Gestalt jedes einzelnen Körnchens (etwaige Spalten und Rissen einbegriffen). Für den allerersten Anfang der Diffusion gilt aber immer die oben erwähnte Gleichung

$$\Delta \bar{A} = 2(c_p - c_0)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (10)$$

— die Gleichung für die durch 1 cm² eindiffundierte Menge ΔA durch eine ebene Oberfläche in einem unendlich ausgedehnten Körper.

[1]) Tiselius, A., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 425.

Die unbekannte Oberfläche wird bei Messungen an ein und demselben Pulver eliminiert und man bekommt Relativwerte von D. Diese Methode ist früher von verschiedenen Autoren benutzt worden[1]). Sie hat den Nachteil, dass nur das allererste Anfangsstück der Sorptionsgeschwindigkeitskurve zur Verwendung kommt, das manchmal nicht genügend genau bestimmt werden kann.

Es gibt aber auch eine andere Methode, die Relativbestimmungen von D bei beliebig grossen aufgenommenen Mengen ermöglicht und besonders zum Vergleich bei verschiedenen Temperaturen verwendbar ist. Die Differentialgleichung der Diffusion ist

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{11}$$

Da die Wahl der Konzentrationseinheit keinen Einfluss auf die Diffusionskonstante haben kann, müssen bei konstantem D und demselben Pulver die Sorptionsgeschwindigkeitskurven (sorbierte Menge als Funktion der Zeit) bei verschiedenen Drucken konform verlaufen. Ist $\Delta A\,pt$ die beim Druck p, und in der Zeit t aufgenommene Menge, so gilt also

$$\frac{\Delta A\,p_1 t_1}{\Delta A\,p_2 t_1} = \frac{\Delta A\,p_1 t_2}{\Delta A\,p_2 t_2} = \cdots = \frac{\Delta A\,p_1 \infty}{\Delta A\,p_2 \infty} = \frac{A\,p_1}{A\,p_2}, \tag{12}$$

mithin

$$\frac{\Delta A\,p_1 t_1}{A\,p_1} = \frac{\Delta A\,p_2 t_1}{A\,p_2},$$

$$\frac{\Delta A\,p_1 t_2}{A\,p_1} = \frac{\Delta A\,p_2 t_2}{A\,p_2} \quad \text{usw.} \tag{13}$$

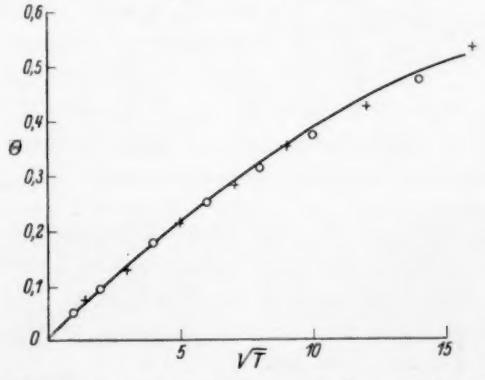


Fig. 4. $\Theta = f(\sqrt{t})$-Kurven bei der Aufnahme von Ammoniak von pulverisierten Analcimkristallen.

[1]) Günther-Schulze, A., Z. physik. Chem. **89** (1914) 168. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 346.

Wenn also $\Theta = \Delta A/A$ gegen t (oder $\sqrt{t}$) aufgetragen wird, so sollte man bei derselben Temperatur und demselben Pulver, aber bei verschiedenen Drucken, identische Kurven bekommen, wenigstens wenn D konzentrationsunabhängig ist. Fig. 4 zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist für zwei Versuche mit Analcim bei 302° C, der erste mit leerem Analcim und $p = 758{\cdot}6$ mm, das zweite mit Analcim gesättigt bei 578·6 mm mit NH_3, bei $p = 1385{\cdot}4$ mm.

Es gilt also $\Theta = f(D, t)$, wo f eine nur von den geometrischen Konstanten des Pulvers abhängige Funktion bedeutet. Wegen der Form der Differentialgleichung (11) müssen aber D und t in jeder Lösung derselben als das Produkt $D \cdot t$ vorkommen, also

$$\Theta = f(D \cdot t). \tag{14}$$

Hieraus ergibt sich eine einfache Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen zwei Diffusionskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen. Man misst an ein und demselben Pulver die Zeiten t_{T_1} und t_{T_2}, die zur Aufnahme derselben relativen Mengen Θ erforderlich sind, und hat dann einfach

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{t_{T_2}}{t_{T_1}}. \tag{15}$$

Folgende Tabelle 6 gibt ein Beispiel.

Tabelle 6. Aufnahme von Ammoniak ($p = 761$ mm) in entwässertem Analcim bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Θ	Zeit in Minuten bei 302° C	Zeit in Minuten bei 351° C	Verhältnis der Zeiten
0·100	4·84	1·57	3·08
0·200	21·2	6·57	3·22
0·300	54·8	17·4	3·15
0·400	116	36·2	3·20
0·500	207	66·8	3·10
		Mittel:	3·15

In dieser Weise wurde eine Reihe Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, die in folgender Tabelle 7 zusammengestellt sind. Als Ausgangswert zur Ermittelung von Absolutwerten diente die oben durch die optische Messung bestimmte Konstante $D = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$ cm² sec^{-1} bei 302° C.

Die Werte von A in der Tabelle, die bei der Berechnung notwendig sind, wurden zwischen 302° und 385° aus den Isothermen (Fig. 1) interpoliert. Die übrigen wurden aus diesen Isothermen und der Sorptionswärme berechnet.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante.

Temperatur °C	A cm³ per g	$D \cdot 10^8$ cm² sec^{-1}	$^{10}\log D + 8$
302	27·5	1·20	0·072
323	18·6	1·68	0·225
351	10·7	3·15	0·498
389	5·3	5·04	0·702
412	3·5	8·67	0·938
437	2·3	11·3	1·053
478	1·3	19·4	1·288

In Fig. 5 ist $^{10}\log D$ gegen $1/T$ aufgetragen und dies gibt offenbar eine Gerade einer Aktivierungswärme der Diffusion von $q = 11480$ cal entsprechend.

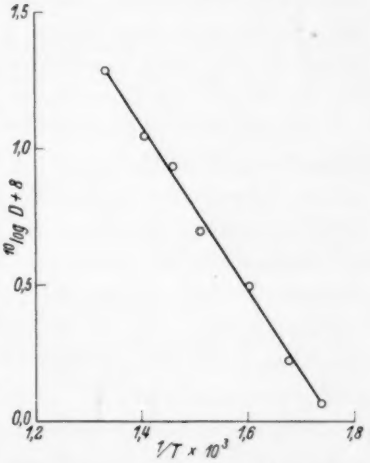


Fig. 5. Zur Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante.

Die Tatsache, dass wie in Fig. 4, bei derselben Temperatur aber verschiedenen Drucken fast identische $\Theta = f(t)$-Kurven erhalten werden, zeigt, dass D für Analcim nicht merklich konzentrationsabhängig sein kann, während bei Heulandit eine ausgesprochene Konzentrationsabhängigkeit gefunden wurde. Man muss aber bedenken, dass in diesem Falle, wegen mangelnder Stabilität des Heulanditgitters bei starker Entwässerung, Untersuchungen bei kleinen Wasserkonzentrationen nicht gemacht werden konnten. Andererseits konnten die Messungen an Analcim nur bei verhältnismässig niedrigen Konzentrationen ausgeführt werden, da, wie oben erwähnt, es nicht möglich war, sichere Gleichgewichtseinstellungen bei höheren Konzentrationen zu bekommen (niedrige Temperatur, zu langsame Einstellung).

In dem untersuchten Gebiet verhält sich also Analcim auch bezüglich Diffusion viel einfacher als Heulandit und kommt einer idealen Lösung nahe.

3. Besprechung der Ergebnisse der Diffusionsmessungen.

Die Diffusion von gittermässig adsorbierten Molekülen erfolgt, wie man allgemein annimmt, in Sprüngen von einer besetzten Gitter-

stelle zu einer unbesetzten. Nach S. DUSHMAN[1]) und J. B. TAYLOR und I. LANGMUIR[2]) wird die Diffusionskonstante dann durch folgende Gleichung bestimmt.

$$D = \frac{a^2}{C} \cdot \frac{1}{\tau}, \tag{16}$$

wo a der Abstand zwischen zwei benachbarten Gitterstellen, τ die mittlere Lebensdauer eines adsorbierten Moleküls an einer Gitterstelle und C eine Konstante ist, die nur von der Anordnung der benachbarten Gitterstellen abhängt und für ein quadratisches Oberflächengitter den Wert 4, für ein hexagonales den Wert 3 bekommt. Diese Gleichung folgt direkt aus der Theorie der BROWNschen Bewegung. Bei dieser einfachen Form wird vorausgesetzt, dass die Zeit für einen Sprung a/v (v mittlere Geschwindigkeit der freien Moleküle bei der fraglichen Temperatur) klein gegen τ ist.

Nach der Strukturbestimmung von W. H. TAYLOR[3]) sitzen die Wassermoleküle des Analcims in Kanälen, die parallel zu den trigonalen Achsen der kubischen Raumgruppe verlaufen und einander nicht schneiden. In diesen befinden sich nur Wassermoleküle und es ist wahrscheinlich, dass die Diffusion sprungweise entlang diesen Kanälen erfolgt. Wegen der kubischen Symmetrie muss die Diffusion isotrop erfolgen, was ja im Einklang mit den Messungen ist (S. 416). Das monokline Heulanditgitter zeigt dagegen sehr schön ausgeprägte Diffusionsanisotropie[4]).

Die kubische Elementarzelle von Analcim hat eine Seitenlänge von $l = 13{\cdot}7$ Å. Die Koordinaten der Wassermoleküle sind $x/l = 0{\cdot}125$, $y/l = 0{\cdot}125$ und $z/l = 0{\cdot}125$, und es gibt 16 davon in der Zelle. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Molekülen entlang einer Diagonale ist also $a_K = 4{\cdot}84$ Å, was folglich auch dem sukzessiven Abstand der Sorptionsstellen entlang einem Kanal entspricht. Gleichung (16) nimmt für diesen Fall „linearer Diffusion" die Form

$$D_K = \frac{a_K^2}{2} \cdot \frac{1}{\tau} \tag{17}$$

an, wo D_K die Diffusionskonstante entlang einem von diesen Kanälen bedeutet.

Nehmen wir einen 1 cm²-Querschnitt von einem Analcimkristall, parallel zu einer der Seitenflächen des Elementarkubus. Entspre-

[1]) DUSHMAN, S. und LANGMUIR, I., Physic. Rev. **20** (1922) 113. [2]) LANGMUIR, I. und TAYLOR, J. B., Physic. Rev. **40** (1932) 463; **44** (1933) 423. [3]) TAYLOR, W. H., Z. Kristallogr. **74** (1930) 1. Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 80. [4]) TISELIUS, A., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 425.

chend den vier verschiedenen Diagonalrichtungen wird dieser Querschnitt von vier verschiedenen Systemen voneinander nichtschneidenden Kanälen durchgesetzt, die alle einen Winkel von 45° mit der Ebene des Querschnittes bilden. Wenn ein Konzentrationsgradient dc/dx senkrecht auf der Querschnittsebene steht, wird der Gradient in der Richtung jedes einzelnen Kanalsystems $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{dc_K}{dx}$, wo $c_K = \frac{1}{4} c$ die räumliche Konzentration derjenigen Moleküle ist, die zu einem von den vier Systemen gehören. In jeder Sekunde geht deshalb $D_K \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{dc_K}{dx}$ durch jedes Kanalsystem, durch 1 cm² Oberfläche senkrecht zu dessen Richtung. Der obengenannte 1 cm²-Querschnitt parallel zur Seitenebene bekommt deshalb als Beitrag von jedem Kanalsystem $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot D_K \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{dc_K}{dx}$ pro Sekunde, also insgesamt

$$\frac{4}{\sqrt{2}} \cdot \frac{D_K}{\sqrt{2}} \cdot \frac{dc_K}{dx} = \frac{1}{2} D_K \frac{dc}{dx}.$$

Folglich ist $D_K = 2\,D.$

Wir bekommen also bei 302° C

$$D_K = 2 \cdot 1{\cdot}2 \cdot 10^{-8} = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

Für τ, die mittlere Lebenslänge, gilt nach DUSHMAN[1]) u. a.

$$\tau = \frac{1}{\bar{\nu} e^{-q/RT}}, \tag{18}$$

was ja unmittelbar folgt, wenn man annimmt, dass nur ein Bruchteil $\bar{\nu} e^{-q/RT}$ von den $\bar{\nu}$-Schwingungen pro Sekunde des an einer Gitterstelle gebundenen Moleküls genügend Energie besitzt, um zu einem Sprung Anlass zu geben. Hier ist q die oben gemessene Aktivierungswärme der Diffusion = 14480 cal. Setzt man alle bekannten Grössen in Gleichung (18) ein, bekommt man $\bar{\nu} = 0{\cdot}67 \cdot 10^{13}$. Wenn man bedenkt, dass Exponentialausdrücke in die Berechnung eingehen, ist es bemerkenswert, dass dieser Wert der Grössenordnung nach mit dem aus Sorptionsgleichgewichtsmessungen und der statistischen Besprechung der LANGMUIR-Gleichung oben (S. 411) berechneten Wert $\bar{\nu} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{13}$ übereinstimmt. Dies ist gewissermassen als eine Bestätigung der benutzten Annahmen über den Mechanismus der Sorption und der Diffusion zu betrachten.

Es wäre sehr wünschenswert, eine unabhängige Methode zur Bestimmung von $\bar{\nu}$, welche Grösse offenbar für die genannten Erschei-

[1]) DUSHMAN, S. und LANGMUIR, I., Physic. Rev. **20** (1922) 113.

nungen von fundamentaler Bedeutung ist, zu finden. Dies wäre vielleicht möglich durch Vergleich der spezifischen Wärmen von Zeolithkristallen vor und nach der Sorption, wenigstens für einatomige Moleküle wie *Hg*. DUSHMAN[1]) macht eine Schätzung nach der Gleichung

$$\bar{\nu} = Q/Nh, \tag{19}$$

was natürlich nur eine sehr grobe Annäherung darstellt, aber oft erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Gitterdiffusion in Kristallen gibt (siehe v. HEVESY)[2]).

Die Aktivierungswärme bei der Diffusion von Wasser in Heulandit war bei 15% Wassergehalt $q = 5400$ cal, senkrecht zur Ebene 201, und $q = 9140$ cal senkrecht zur Ebene 001. Die Sorptionswärme war bei derselben Konzentration $Q = 14100$ cal. Für Analcim sind die entsprechenden Werte $q = 14480$ cal, unabhängig von der Richtung und $Q = 16640$ cal. Nach den oben entwickelten Vorstellungen bedeutet dies, dass ein Wassermolekül, um im Heulanditgitter einen Diffusionssprung ($\perp$ 201) zu machen nur $5400/14100 = 0{\cdot}38$ desjenigen Energiebetrages bedarf, der für eine vollständige Entfernung des Moleküls aus dem Gitter notwendig ist, während bei Analcim ein Molekül fast dieselbe Energiemenge für Diffusion wie für Verdampfung braucht. Es liegt sehr nahe, dies in Zusammenhang mit dem grösseren Abstand zwischen den Sorptionsstellen in Analcim zu setzen, das ja nur 8·6% H_2O bei Sättigung enthält (Heulandit 16·20%, Chabasit 22%). Aus vorliegenden orientierenden Versuchen geht es hervor, dass auch andere Gase in Analcim sehr viel langsamer als in anderen Zeolithgittern aufgenommen werden. Die Aktivierungsenergie q der Diffusion entspricht, wenn die oben benutzte Vorstellung der sprungweisen Diffusion richtig ist, der Energiedifferenz eines Moleküls, wenn es sich einerseits in der Mitte zwischen zwei Sorptionsstellen im Gitter befindet und andererseits an einer von diesen Stellen gebunden ist. Bei Heulandit ist das Molekül offenbar auch in der Zwischenlage ziemlich fest im Gitter gebunden: $Q-q = 8700$ cal, bei Analcim viel schwächer: $Q-q = 2160$ cal. In dieser Weise ist das Verhältnis $(Q-q)/Q$ ein Mass für die gegenseitige „Überdeckung" der Kraftfelder der einzelnen Sorptionsstellen. Wenn diese voneinander relativ weit entfernt sind, ist die Überdeckung klein und $(Q-q)/Q$ klein; die Aktivierungswärme also gross gegen Q. Wegen der kleinen gegenseitigen

[1]) DUSHMAN, S. und LANGMUIR, I., loc. cit. [2]) v. HEVESY, G., Z. Elektrochem. **39** (1933) 490.

Einwirkung der Kraftfelder sind die Bedingungen für die Gültigkeit der LANGMUIRschen Gleichung nahe erfüllt — was alles nach den obigen Ergebnissen charakteristisch für die Sorption von Ammoniak in Analcim ist.

Der Quotient $e^{(Q-q)/RT}/e^{Q/RT} = e^{-q/RT}$ gibt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, dass bei der Temperatur T ein Molekül sich in einem Volumenelement in der Mitte zwischen zwei Sorptionsstellen befindet, im Verhältnis zu der Wahrscheinlichkeit, dass es sich in einem gleichgrossen Volumenelement an einer Sorptionsstelle befindet. Der inverse Ausdruck ist also gewissermassen ein Mass für den Grad der Gittermässigkeit der Sorption oder der energetischen Rauhigkeit der Oberfläche. Wenn q klein ist, nähert sich der Quotient dem Wert 1, weshalb die sorbierten Moleküle sich mehr oder weniger kontinuierlich über der Oberfläche (bzw. in dem Kanal) bewegen können, wie in einer Flüssigkeit oder einem Gas.

Diese Arbeit wurde während eines Aufenthaltes des Verfassers als ROCKEFELLER-Stipendiat in Frick Chemical Laboratory, University of Princeton, ausgeführt. Der Verfasser möchte Herrn Prof. H. S. TAYLOR seinen herzlichen Dank aussprechen für sein freundliches Interesse an dieser Untersuchung und für die Bereitwilligkeit, womit er Hilfsmittel zur Verfügung gestellt hat.

Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. II.

Von

O. Reitz und **K. F. Bonhoeffer.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 35.)

Die in einer vorangehenden Arbeit beschriebenen Wachstumsversuche mit chlorophyllhaltigen assimilierenden Pflanzen (Grünalgen) in Nährsalzlösungen werden fortgesetzt, wobei Wasser mit höherem *D*-Gehalt und schliesslich praktisch reines D_2O zur Verwendung kommt. Es gelingt so, mehr als die Hälfte des leichten Wasserstoffes in der Trockensubstanz der Organismen durch schweren Wasserstoff zu ersetzen, ohne dass dabei die Organismen eingehen. Mit wachsendem *D*-Gehalt der Nährsalzlösung nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit ab, bei etwa 85% hört das Wachstum auf und es findet allmähliches Ausbleichen der Kultur statt. Bei mehrtägigem Verweilen in Nährsalzlösungen mit praktisch reinem schwerem Wasser bleibt noch ein beträchtlicher Teil der Algen am Leben und kann sich in Wasser von geringerem *D*-Gehalt wieder weiter vermehren.

Der *D*-Gehalt des Wassers wurde nach einem Vorschlag von P. Harteck durch Dampfdruckmessung ermittelt.

In einer früheren Arbeit[1]) war gezeigt worden, dass grüne assimilierende Pflanzen (Algen), die in Nährsalzlösungen mit erhöhtem *D*-Gehalt wachsen, bei der Assimilation auch schweren Wasserstoff in beträchtlichem Masse aufnehmen und in das Kohlenstoffgerüst ihrer organischen Substanz einbauen. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe zu ermitteln, wie hoch etwa die maximal mögliche *D*-Aufnahme bei solchen Wachstumsbedingungen ist. Die Versuche wurden deshalb mit Lösungen von mittleren bis höchsten *D*-Konzentrationen fortgesetzt.

Aus den bisherigen Mitteilungen über das Verhalten von lebenden Organismen gegenüber schwerem Wasser kann man entnehmen, dass starke Verschiedenheiten je nach der Art der verwendeten Lebewesen vorhanden sind. So scheint es, als ob niedere Pilze und Bakterien reinem schwerem Wasser gegenüber besonders resistent sind, während eine Reihe von Protozoen[2]) von ihm bald getötet werden. Von

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 369.

[2]) Taylor, H. S., Swingle, W. W., Eyring, H. und Frost, A. A., J. chem. Physics **1** (1933) 751. Taylor, H. S., Science **79** (1934) 303. Harvey, E. N., Biol. Bull. **66** (1934) 91.

Pilzen wurden bei uns das Keimen und Wachsen von Aspergillen, Penicillien, Bombardia-Arten und Hefe in Wasser mit mehr als 95% D_2O-Gehalt studiert[1]). Bakterienwachstum in praktisch reinem D_2O wurde im Laboratorium der I.G.-Farbenindustrie (Höchst) von Herrn Dr. SCHNITZER[2]) sowie von HARVEY[3]) und HANSEN[4]) beobachtet. Was das Verhalten von Algen in hochkonzentriertem schwerem Wasser angeht, so hat HARVEY[3]) bei Euglena gracilis und proxima festgestellt, dass diese sich abrunden und unbeweglich werden, dass sie sich aber nach Zusatz von genügenden Mengen gewöhnlichen Wassers wieder erholen. An den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Algensorten (Scenedesmus acutus und Hormidium nitens) haben wir festgestellt, dass in reinem schwerem Wasser das Wachstum aufhört, die Algen aber nur langsam absterben und sich bei Zusatz von normalem Wasser noch nach Tagen wieder grossenteils erholen können. Die verschiedene Empfindlichkeit verschiedener Organismen gegenüber schwerem Wasser verriet sich gelegentlich sehr augenfällig dadurch, dass sich bei nicht sterilem Arbeiten auf den geschädigten Algenzellen Pilzhyphen entwickelten (in demselben Raume wurde mit Schimmelpilzen gearbeitet), die sich von der Algensubstanz nährten.

In Ermangelung besserer Gesichtspunkte wird man annehmen können, dass Organismen, die gegen Umweltseinflüsse im allgemeinen widerstandsfähig sind und unter sehr verschiedenen Bedingungen existieren können, auch dem schweren Wasser gegenüber sich resistent erweisen werden. Insbesondere wird man vielleicht vermuten, dass Lebewesen, die ihre Körpertemperatur in weitem Bereich zu ändern vermögen, Regulationsmechanismen besitzen, mit welchen sie dafür sorgen, dass die einzelnen physiologischen Prozesse trotz ihrer verschiedenen Temperaturkoeffizienten miteinander im Takt bleiben. Auf das Bestehen solcher Regulationsmechanismen wird es auch bei dem Verhalten dem schweren Wasser gegenüber ankommen, da auch im schweren Wasser alle Reaktionsgeschwindigkeiten etwas verändert werden. Die bisherigen Beobachtungen scheinen zu diesen Überlegungen nicht in Widerspruch zu stehen.

---

[1]) BONHOEFFER, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. KLAR, R. und ZICKLER, H., Naturforscher **11** (1934) 205. Ferner zum Teil noch unveröffentlichte Versuche, die demnächst in der Z. physik. Chem. mitgeteilt werden. [2]) Privatmitteilung. [3]) HARVEY, E. N., loc. cit. [4]) HANSEN, K. und BLEGEN, E., Klin. Wschr. **14** (1935) 1113.

Wenn nun auch erwiesen ist, dass sich Lebewesen in hochkonzentriertem D_2O vermehren können, so folgt daraus noch nicht, dass sie für den Aufbau ihrer organischen Substanz beträchtliche Mengen schweren Wasserstoffes verwenden, da ihre Substanz mengenmässig meist einen so geringen Bruchteil des angewandten Wassers ausmacht, dass die möglicherweise sehr geringen Mengen leichten Wassers immer noch hinreichend sind, den gesamten Wasserstoffbedarf des Organismus zu decken. Es ist also notwendig, die Trockensubstanz der Organismen auf den D-Gehalt hin zu untersuchen.

Die Versuchstechnik.

a) Züchtung der Algen in D-haltigem Wasser.

Die Züchtung der Algen in D-haltigem Wasser wurde in ähnlicher Weise wie bei den früheren Versuchen vorgenommen. Die in Fig. 1 dargestellte Form der Kulturgefässe hat sich bei Algenarten, die freischwebend im Wasser wachsen, wegen ihrer bequemen Handhabung und günstigen Beleuchtungsmöglichkeit bewährt. Es können mehrere Gefässe nebeneinander auf engem Raum und also in ziemlich gleicher Entfernung von der Lichtquelle untergebracht werden. Die Gefässe wurden in einer Glasschale von unten her durch eine 40-Watt-Lampe beleuchtet und durch Wasserkühlung auf einer Temperatur von etwa 15° C gehalten. Ein Luftstrom, der 4 bis 6% CO_2 enthielt, strich mit einer Geschwindigkeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter/Tag durch die mit kurzen Gummischläuchen hintereinander geschalteten Gefässe. Zwischengeschaltetes $CaCl_2$ verhinderte den Wassertransport aus einem Gefässe in die anderen, die ja Wasser von anderer D-Konzentration ent-

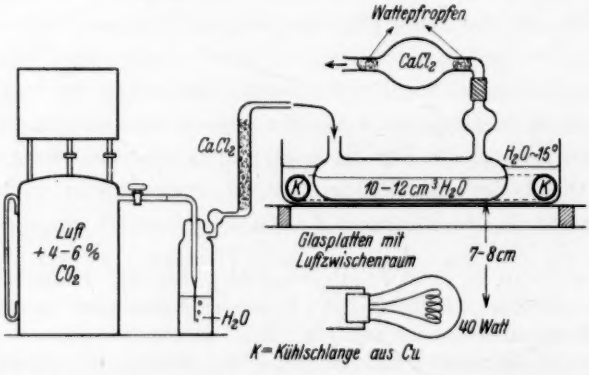


Fig. 1. Anordnung zur Algenkultur in schwerem Wasser.

hielten. Durch Wattepfropfen vor und hinter dem $CaCl_2$ lassen sich Konvektionsströmungen leicht vermeiden, durch die zuviel Wasser in das $CaCl_2$ gelangen würde, während der Wassertransport durch den Gasstrom allein nur etwa 5 mg/Tag betrug.

Die Herstellung der Nährsalzlösungen (nach KNOP) geschah in der Weise, dass die entsprechende Menge einer konzentrierteren Nährsalzlösung in gewöhnlichem Wasser in den Kulturgefässen im Vakuum eingetrocknet und die trockenen Salze mit dem betreffenden *D*-haltigen Wasser wieder aufgenommen wurden. Um zu den einzelnen Wachstumsversuchen gleiche und vor allem bekannte Algenmengen zu verwenden, wurden aus gleichen Volumina einer grösseren gleichmässig aufgeschüttelten Algensuspension die Algen abzentrifugiert, von einer dieser abzentrifugierten Proben das Trockengewicht bestimmt und die anderen Proben mit den vorher bereiteten *D*-haltigen Nährlösungen wieder aufgeschwemmt und in die Kulturgefässe gebracht.

b) *D*-Gehaltsbestimmung in der Trockensubstenz.

Wenn die Vermehrung der Algen nach Erreichung einer gewissen Konzentration zum Stillstand gekommen war, wurden sie abzentrifugiert und ebenso wie bei den früheren Versuchen analysiert. Die Bestimmung des *D*-Gehaltes im Verbrennungswasser geschah nach einem Vorschlag von P. HARTECK durch Vergleich des Dampfdruckes der Probe mit dem Dampfdruck von gewöhnlichem und von reinem schwerem Wasser. Der Vergleich wurde mit einem Piranimanometer durchgeführt, die Temperatur des Kondensates war die des Eis-Kochsalz-Eutektikums[1]). Gegenüber der bei unseren früheren Versuchen verwandten Methode (Messung der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes nach A. und L. FARKAS) hat sie den Vorzug der bequemeren Handhabung, da man die Zersetzung des Wassers am glühenden Wolfram vermeidet, welche einige Sorgfalt und Mühe erforderte und durch die stets im Zersetzungsgefäss zurückbleibenden Wasserspuren aus der vorhergehenden Messung Fehlermöglichkeiten bot, die bei höheren *D*-Gehalten immer schwieriger zu überwinden waren. Auch die Ausführung der eigentlichen Messung ist bei der neuen Methode bequemer, da sich hier der Messdruck automatisch einstellt, während er dort einreguliert werden muss. Nachteilig ist

[1]) Siehe auch GEIB, K. H. und STEACIE, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 217, sowie BONHOEFFER, K. F. und HARTECK, P., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 293.

nur, dass man eine etwas grössere Wassermenge benötigt, da der Messdruck etwa zehnmal höher ist und die saubere Einstellung des Sättigungsdampfdruckes noch eine gewisse Menge Eis als Bodenkörper erfordert. Es konnten zwar noch Messungen mit 1 bis 2 mg Wasser ausgeführt werden, die Messgenauigkeit, die bei 10 mg Wasser etwa $2^0/_{00}$ betrug, war aber dann geringer. Die Methode von FARKAS und FARKAS, die etwa ebenso genau ist, wurde allerdings bei zu kleinen Wassermengen durch Verschleppung von Wasserspuren in der Apparatur ebenfalls unsicherer, so dass der Unterschied in den zu einer Messung benötigten Wassermengen nicht allzu erheblich ist.

Es sei noch auf einige Punkte hingewiesen, die bei der Messung Beachtung verdienen.

1. Die Anbringung von Korrektionen zur Berücksichtigung von Entmischungseffekten bei der Probenahme:

Die Überhitzungstemperatur des Messdrahtes hängt, wenn man die Akkomodationskoeffizienten und spezifischen Wärmen der verschiedenen Wasserdampfmoleküle in dem betreffenden Temperaturintervall gleichsetzt, nur von der Molekulargeschwindigkeit und der Molekülzahl pro Volumeneinheit, d. h. der Dampfdichte, ab, mithin von zwei Grössen, die sich proportional dem *D*-Gehalt des Wassers ändern. Die gefundene Widerstandsdifferenz gegenüber leichtem Wasser steigt also ebenfalls linear mit dem *D*-Gehalt des in der Messzelle befindlichen Wasserdampfes an, trotzdem ist sie nicht einfach proportional dem *D*-Gehalt des zu untersuchenden Wassers, da in der Apparatur eine fraktionierte Destillation des Wassers erfolgt. Einmal entnimmt man nämlich bei der Messung eine Probe Wasserdampf, die mit dem zu untersuchenden Wasser im Gleichgewicht stand, also wegen der verschiedenen Dampfdrucke etwas leichter war als dieses; zum zweiten Male erfolgt durch Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Wasserdampf und festem Bodenkörper in der Messzelle eine nochmalige Verminderung des *D*-Gehaltes. Diese Erniedrigung muss durch Aufnahme einer Eichkurve mit bekanntem Wasser berücksichtigt werden und kann bei mittlerem *D*-Gehalt etwa 4% betragen. Bei der Bestimmung sehr kleiner Wassermengen fällt diese Korrektion kleiner aus, denn der Wirkungsgrad der ersten Fraktionierung ist in diesem Falle schlechter, weil man zur Messung einen erheblichen Bruchteil der gesamten Wassermenge verwendet. Aus demselben Grunde steigt dann auch der *D*-Gehalt von auf-

einanderfolgenden Wasserdampfschleusen derselben Wasserprobe, deren Messung man zur Kontrolle immer ausführen wird. Man muss in diesem Falle extrapolieren; die beschriebene Abnahme der Korrektion bei kleineren Wassermengen kann ebenfalls leicht empirisch ermittelt werden.

2. Veränderungen des Messdrahtes:

Die Widerstandsdifferenz für leichtes und schweres Wasser ist im allgemeinen konstant; es wurde aber beobachtet, dass sie sehr empfindlich gegen Veränderungen des Messdrahtes ist, wie sie etwa durch unvorsichtiges Überheizen desselben im Vakuum hervorgerufen werden können. Während sich der absolute Widerstand des Messdrahtes im Laufe der Zeit nur innerhalb eines Bereiches von 4% veränderte, nahm die Differenz Werte zwischen 13·3 und 21·3 Ohm an.

3. Reinheit des zur Messung gelangenden Wassers:

Das Wasser, das durch Verbrennung organischer Substanz an einem *Pt*-Kontakt gewonnen und hinter dem Verbrennungsofen aus dem Gasstrom mit einer Aceton—Kohlensäure-Kältemischung ausgefroren wurde, musste vor Bestimmung noch von den letzten Gasspuren befreit werden. Hierzu wurde es unter dauerndem Abpumpen und Auskondensation mit Aceton—Kohlensäure solange zwischen zwei Ausfriergefässen hin und her destilliert, bis es einen konstanten Widerstandswert in der Messzelle ergab. Im allgemeinen genügte fünfmalige Destillation.

Nach unseren Erfahrungen wird es sich vielleicht allgemein empfehlen, solange es nicht gerade auf äusserste Beschränkung der Substanzmenge ankommt, in allen Fällen, in denen wie bei Verbrennung organischer Substanz Wasser zur Bestimmung vorliegt, die Hartecksche Methode anzuwenden, und auf die Methode von Farkas und Farkas nur dann zurückzugreifen, wenn man schon direkt mit freiem Wasserstoff arbeitet.

Versuchsergebnisse.

a) Qualitative Beobachtungen zum Wachstum in schwerem Wasser.

Obwohl keine quantitativen Bestimmungen der Wachstumsgeschwindigkeit in Wasser von verschiedenem *D*-Gehalt vorgenommen wurden, liessen sich schon qualitativ deutliche Unterschiede feststellen. Erstens fiel es auf, dass nach Neuansatz von Algenkulturen

bis zum deutlichen Beginn des Wachstums bei den Proben mit verschiedenem *D*-Gehalt sehr verschiedene Zeiten verstrichen, obwohl die Ansätze immer unter gleichen Bedingungen vorgenommen wurden (siehe Tabelle 1). So dauerte es bei 40% *D*-Gehalt schon etwa doppelt so lange, bei 70% vielleicht dreimal so lang wie in gewöhnlichem Wasser, die Zellteilungen mussten also im selben Verhältnis seltener erfolgt sein. Zweitens lassen sich bei einzelnen Versuchen die Algenmengen vergleichen, die, als das Wachstum zum Stillstand gekommen war, aus denselben Ausgangsmengen im gleichen Flüssigkeitsvolumen herangewachsen waren. Aus der Gegenüberstellung der Versuche 1 und 7 sowie der Versuche 5, 6 und 8 zeigt sich hierbei ebenfalls der Einfluss des steigenden *D*-Gehaltes. Ebenso war bei der Serie der Hormidiumversuche (Tabelle 3) eine auffallende Abstufung und Abnahme der gewachsenen Algenmengen in Parallele mit dem zunehmenden *D*-Gehalt der Lösungen zu erkennen.

Tabelle 1. Zur Wachstumsgeschwindigkeit in *D*-haltigem Wasser.

Nr.	*D*-Gehalt der Nährlösungen %	Sichtbarer Beginn des Wachstums	Starkes Wachstum	Datum des Ansatzes	Algengewicht in mg vor Wachstum	Algengewicht in mg nach Wachstum
1	0	—	nach 2 Tagen	12. 4.	3	29·4
2	0	nach 2 Tagen	—	30. 4.		
3	0	2	—	22. 5.		
4	38	nicht angegangen		12. 4.		
5	38	3	5	24. 4.	2	18
6	38	deutl. Wachstum nach 4 Tagen		14. 5.	2	12
7	70	5	10	12. 4.	3	16
8	70	?	—	11. 5.	2	9—10
9	78	5 Tage nach Verdünnen von 98·4% igem Wasser		6. 6.		
10 usw.	98·4	nicht angegangen		—		

Gleichzeitig mit den eben beschriebenen Versuchen waren Algenproben in Nährsalzlösung von fast reinem schwerem Wasser eingesetzt worden (von der Norsk Hydroelektrisk Kvaelstofaktieselskap in den Handel gebrachtes 98·4% iges D_2O). Bei wiederholten Ansätzen blieb das Wachstum darin aber regelmässig aus. Da zuerst das Wasser ohne weitere Reinigung oder nur nach einmaliger Destillation zur Verwendung kam, fiel der Verdacht anfangs auf irgendwelche Verunreini-

gungen aus dem Herstellungsprozess. Das Wasser wurde daher nach nochmaliger Destillation 12 Stunden mit Aktivkohle geschüttelt und danach unter Zugabe von etwas $KMnO_4$ und einer Spur Alkali wieder destilliert (siehe Tabelle 2), doch schlugen die Wachstums-

Tabelle 2. Grenze des Algenwachstums bei hohem *D*-Gehalt des Wassers (Scenedesmus acutus).

Nr.	*D*-Gehalt des Wassers der Nährlösung in Atomproz.	Wachstum	Bemerkungen
1	98·4	—	Norsk-Hydro-Wasser unvorbehandelt
2	98·4	—	dasselbe, einmal destilliert
3	98·4	—	destilliert, mit Kohle geschüttelt, mit $KMnO_4$ und KOH destilliert
4	98·4	—	von Versuch 3 nochmals destilliert
5	91·5	—	von Versuch 4 destilliert, verdünnt und Neuansatz
6	83·8	+	ebenso wie Versuch 5
7	83·3	+	von Versuch 4 mit Nährsalzen und alten Algen verdünnt und frische Algen hinzu
8	78·5	+	wie Versuch 5. Dem Augenschein nach etwas mehr gewachsen als bei Versuch 6
9	77·8	+	wie Versuch 7, aber ohne frische Algen
10	70·6 und niedriger	+	

Tabelle 3. Grenze des Algenwachstums bei hohem *D*-Gehalt des Wassers (Hormidium nitens).

Nr.	*D*-Gehalt des Wassers der Nährlösung in Atomproz.	Wachstum	Bemerkungen
11	98·4	—	Norsk-Hydro-Wasser einmal destilliert
12	98·4	—	von Versuch 4 abdestilliert
13	73	+	von früheren Versuchen abdestilliert
14	47	+	wie Versuch 13.
15	40·0	+	wie Versuch 13
16	0	+	H_2O destilliert

Dagegen Schimmelpilze nach 6wöchentlichem Stehen in allen Proben 11 bis 16 gewachsen.

versuche abermals fehl. Nach diesen Bemühungen mit Scenedesmus acutus wurden dieselben Erfahrungen auch mit Hormidium nitens gemacht (siehe Tabelle 3).

Um eine mögliche Einwirkung von Verunreinigungen mit Sicherheit auszuschliessen, wurden kleinere Proben des vorher verwandten schweren Wassers mit gewöhnlichem destilliertem Wasser verschieden stark verdünnt (Tabelle 2, 5 bis 9), und zwar zum Teil nach nochmaliger Destillation (5, 6, 8), zum Teil direkt mit den Nährsalzen und Algen, die schon etwa 1 Woche darin verweilt hatten und etwas bleicher geworden waren. Bei diesen nicht neu destillierten Proben (7 und 9) wurden nur in einem Falle (7) frische Algen hinzugegeben. In allen Proben, die unter 90% *D*-Gehalt verdünnt worden waren, wuchsen nun die eingesetzten Algen, auch diejenigen, die schon einige Zeit in schwerem Wasser gelegen hatten. Damit war also endgültig die Wirkung von Verunreinigungen ausgeschlossen, gleichzeitig eine ungefähre Grenze angegeben, bis zu der noch Algenwachstum erfolgt und sogar gezeigt worden, dass selbst tagelange Berührung mit schwerem Wasser die Algen nicht abtötet. Bei mehrwöchentlichem Verweilen in schwerem Wasser wurden die Algen allerdings völlig ausgebleicht und zerfielen.

Die Wachstumsgrenze liegt unter unseren Versuchsbedingungen für Scenedesmus zwischen 85% und 90% *D*-Gehalt. Unterschiede bei den verschiedenen Algensorten sind durchaus möglich. Bei diesen Versuchen wurde der schon erwähnte Befund gemacht, dass Pilze in demselben hochkonzentrierten D_2O, in welchem die Algen eingegangen sind, auf den zerfallenen Pflanzenteilen gut gedeihen können.

b) Ergebnisse der *D*-Gehaltsbestimmungen.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der *D*-Gehaltsbestimmungen. Zur Auswertung der Ergebnisse muss bekannt sein, welche Mengen schweren Wasserstoffes schon allein durch Berührung der Organismen mit dem schweren Wasser in die Trockensubstanz aufgenommen werden, d. h. wie hoch der Prozentsatz des „austauschbaren" Wasserstoffes ist. Er wurde unter Anwendung von etwas *D*-reicherem Wasser als früher erneut bestimmt und in Einklang mit der früheren Arbeit als sehr niedrig gefunden (Tabelle 5). Die Werte waren nicht gut reproduzierbar. Die Ursache dafür wurde nicht aufgeklärt, da die genaue Kenntnis der Werte wegen ihrer Kleinheit belanglos war. Ein ebenfalls wiederholter Austauschversuch mit *D*-reicherem

Wasser an Hefe gab quantitative Übereinstimmung mit den früheren Befunden.

Tabelle 4. Algenwachstum in *D*-haltigem Wasser.

Nr.	*D*-Gehalt im Wasser der Nährlösung %	*D*-Gehalt in der Trockensubstanz %	Algengewicht ursprünglich mg	Algengewicht nach Wachstum in *D*-haltigem Wasser mg	*D*-Gehalt des eingebauten Wasserstoffs %	$\frac{D_{Wasser}}{D_{eingeb.}}$ im Mittel	α
			Scenedesmus acutus				
1	37·7	— 26·2	2	18	— 27·7	1·36	1·58
2	70·6	50·0 52·0	3	16	58·2 61·0	1·18	1·63
3	34·5	17·8 —	2	12	18·6 —	1·85	2·30
4	71·4	40·1 45·0	2	9	46·3 52·3	1·45	2·57
5	80·4	32·8 [1]	1	3	(39·5)	(2·03)	—
			Hormidium nitens				
6	40·0	29·0 22·0	2·5	14	33·5 25·3	1·39	1·68

Tabelle 5. Austauschversuche.

Nr.	Versuchsobjekt	Dauer des Versuchs in Std.	Temp. °C	*D*-Gehalt des Austauschwassers zu Ende des Versuchs %	*D*-Gehalt des Austauschpartners vorher %	*D*-Gehalt des Austauschpartners nachher %	Austauschbarer Wasserstoff in Proz. des Gesamtwasserstoffs
1	Scenedesmus acutus	24	etwa 20	37·2	0	etwa 1	[~ 3]
2	Desgl.	24	50 bis 55	37·2	0	etwa 2·7	~ 7·3
3	Desgl.	3 · 24	etwa 20	37·2	0	2·2 [2] 2·9	2·7	7·3
4	Saccharomyces cerevisiae . .	43	28 bis 29	23·1	0	7·6 [3] 7·1 7·4	7·3	~ 32

[1]) Ungenau, weil zu wenig Substanz und aus mehreren Proben von etwas verschiedenem *D*-Gehalte stammend. [2]) Vorher eine Substanz ohne *D*-Gehalt im Ofen verbrannt. [3]) Vorher eine *D*-reichere Substanz im Ofen, daher geringere Zuverlässigkeit der betreffenden Bestimmungen.

Die Kenntnis des austauschbaren Anteiles des Wasserstoffes in der Trockensubstanz ist erforderlich, um aus dem summarischen D-Gehalt der Trockensubstanz den D-Gehalt des neu eingebauten Wasserstoffes zu berechnen (Spalte 5 der Tabelle 4). Da es sich hierbei nur um eine nicht allzu wesentliche Korrektion handelt, wurde nach dem unsicheren Ergebnis der neuen Austauschversuche wieder der frühere Mittelwert von 12% für den Austausch benutzt. Danach gestaltet sich die Ausrechnung (z. B. bei Versuch 1) folgendermassen:

1. 12% des Gesamtwasserstoffes der Algen sind austauschbar, d. h. stehen mit dem Wasser im Gleichgewicht.

2. 8/9 der Algen waren neu gewachsen, $8/9 \cdot 88\%$ sind daher neu eingebauter Wasserstoff von der unbekannten D-Konzentration y.

Das bei der Analyse erhaltene Wasser mit einem D-Gehalt von 26·2% setzt sich folglich zusammen aus:

12% von der Konzentration des Wassers der Nährlösung (37·7%)
$+ 8/9 \cdot 88\%$ der Konzentration y des eingebauten Wasserstoffes,
$+ 1/9 \cdot 88\%$ leichten Wassers aus den ursprünglichen Algen,

also
$$y = \frac{26{\cdot}2 - 0{\cdot}12 \cdot 37{\cdot}7}{8/9 \cdot 0{\cdot}88} = 27{\cdot}7\,\%.$$

In der letzten Spalte von Tabelle 4 schliesslich ist aus y nach der in der früheren Arbeit angegebenen Formel das Verhältnis aus den Geschwindigkeiten berechnet, mit denen H und D eingebaut werden. Diese Grösse α schwankt stark von Versuch zu Versuch infolge der nicht allzu hohen Genauigkeit der Bestimmungen bei den kleinen Algenmengen sowie der verhältnismässig grossen Empfindlichkeit der Formel gegen Veränderungen in den gemessenen Konzentrationen. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass α von den Versuchsbedingungen abhängt. Auf jeden Fall lässt sich aber aus den Messungen erkennen, dass in dem Bereich, in welchem überhaupt noch Wachstum durch Chlorophyllassimilation stattfindet, die Aufnahme von schwerem Wasserstoff nur etwa halb so schnell wie die von leichtem erfolgt.

Der „Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes", die dem einen von uns ein Stipendium gewährte, danken wir für diese Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über eine Reaktion von atomarem Jod mit Quarzglas.

Von

Gerhard Brauer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 35.)

Thermisch dissoziierter Joddampf erzeugt beim Auftreffen auf Quarzglas einen graubraunen Beschlag, der als Silicium identifiziert werden kann. Wird der gebildete Sauerstoff nicht fortgeführt, so entsteht statt dessen ein Beschlag von Siliciumdioxyd. Auch optisch dissoziiertes Jod vermag diesen Beschlag hervorzurufen.

Bei einer Untersuchung über den Temperaturkoeffizienten der Lichtabsorption von Joddampf konnte ich zuerst feststellen, dass atomares Jod mit Quarzglas zu reagieren vermag. Joddampf von etwa 5 mm Druck befand sich in einer kleinen Küvette aus Quarzglas, die durch eine direkt aufgebrachte Wicklung geheizt werden konnte. Durch die aufgeschmolzenen Fenster fiel das ungefilterte Licht einer Wolfram-Punktlichtlampe. Bei Steigerung der Temperatur bis auf etwa 300° nahm die Lichtabsorption, die mit einer Photozelle gemessen wurde, stetig stark zu. Nach dem Abkühlen und Ausfrieren des Jodes zeigte sich, dass an den Stellen, wo der Lichtstrahl die Fenster passiert hatte, ein weisser Beschlag gebildet war, der sich durch Erwärmen nicht wieder entfernen liess. Die Annahme lag nahe, dass die Atome, die durch Lichtabsorption entstanden waren, mit dem Quarz in irgendeiner Weise reagiert hatten. Eine ähnliche Erscheinung ist in unserem Institut schon früher von Gerhard Stieger[1]) beobachtet worden. Intensiv belichtetes Chlor bildete in Quarz- und Glasgefässen Spuren eines weissen Beschlages. Eine Identifizierung war wegen der ausserordentlich geringen Mengen nicht möglich.

Auch die oben beschriebene Erscheinung liess sich in dieser Anordnung nicht genauer verfolgen. Sie erwies sich sogar als sehr schlecht reproduzierbar.

Um Versuche mit höheren Atomkonzentrationen durchzuführen, wurde das Jod thermisch dissoziiert. Zu diesem Zwecke strömte der Joddampf aus einem auf 120° geheizten Vorratsgefäss durch eine Quarzkapillare, die durch eine Heizspirale aus Platin auf 1100° er-

[1]) Unveröffentlicht.

hitzt wurde. An die Kapillare war im rechten Winkel ein 10 mm weites Rohr angesetzt, das zu einem grossen Ausfriergefäss führt, in welchem das Jod rasch kondensiert wird. Das Jod dissoziiert in der Kapillare bei einem Druck von etwa 70 mm bis zu $\sim 40\,\%$. Die Strömungsgeschwindigkeit war so gross, dass man das thermische Leuchten des Joddampfes, das von R. W. Wood[1]) zuerst beschrieben wurde, noch 1 bis 2 cm hinter der erhitzten Zone beobachten konnte. Diese Leuchterscheinung ist nach Kondratjew und Leipunsky[2]) zum Teil auf die Rekombination von Atomen unter Aussendung von Strahlung zurückzuführen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass bei

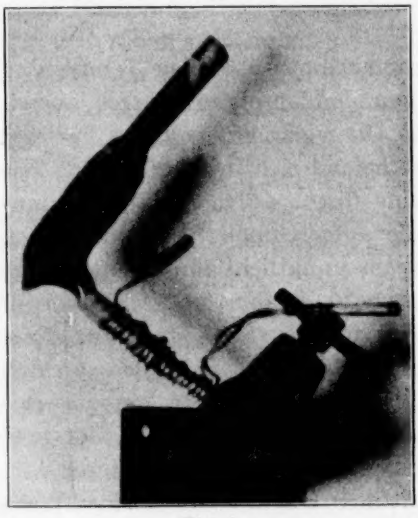


Fig. 1.

einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec auch bei rascher Abkühlung des Gasstrahles 2 bis 3 cm hinter der Heizwicklung noch eine grosse Anzahl von Atomen an die Wand gelangen. Nach dem Abkühlen des Rohres zeigt sich, dass das Quarzrohr einen grauen oder schwarzen Beschlag aufweist, der einige Millimeter hinter der Heizwicklung scharf einsetzt und dort besonders intensiv ist, wo der Gasstrahl senkrecht auf die Quarzwand auftrifft (Photo). Zur genaueren Untersuchung wurde das Quarzrohr an einem Ende zugeschmolzen, evakuiert und erhitzt. Der Beschlag verschwand nicht, obwohl das Rohr bis zur Rotglut geheizt wurde.

[1]) Wood, R. W., Philos. Mag. (6) **12** (1906) 329. [2]) Kondratjew und Leipunsky, Z. Physik **50** (1928) 366; **56** (1929) 353.

Damit waren sublimierbare oder adsorbierte Substanzen ausgeschlossen. Nach dem Einlassen von Sauerstoff und nochmaligem Erhitzen wurde der Beschlag weiss. Danach hatte es den Anschein, als ob durch Reduktion des Quarzes Silicium entstanden sei. Die Versuche wurden mehrere Male wiederholt, wobei einmal Strömungsgeschwindigkeit und Dampfdruck des Jods, dann Temperatur der Platinspirale und Gesamtmenge des durchgeführten Jods variiert wurden. Die Bildung des Beschlages trat immer auf, nur war die Menge ausserordentlich gering und schwankte je nach den Versuchsbedingungen. An den Stellen, wo der Joddampfstrahl auf die Quarzwand auftraf, war der Angriff deutlich zu erkennen. Zuweilen lösten sich kleine Schuppen von Quarzglas dort ab, wo der Beschlag am dichtesten war. Damit ist zugleich bewiesen, dass der Beschlag nicht von Reaktionsprodukten herrührt, die im geheizten Teil des Quarzrohres entstanden und dann durch den Dampfstrahl mitgerissen sind. In der geheizten Kapillare selbst lässt sich ein Angriff durch die Jodatome nicht feststellen, da sie durch Kristallisation undurchsichtig wird. Um die Atomkonzentration hinter der Kapillare zu erniedrigen, wurde in einigen Versuchen dem Joddampf die zehnfache Menge Stickstoff zugesetzt, so dass die Rekombination der Jodatome vor dem Auftreffen auf die Wand begünstigt wurde. In diesen Fällen war der Beschlag etwas diffuser und die Begrenzungsstelle hinter der Platinwicklung weniger scharf, als sie auf der Figur ist, aber sonst waren die Erscheinungen die gleichen. Daraus geht hervor, dass die gebildete Menge Silicium dem Dissoziationsgrad nicht einfach proportional war. Da während des Versuches die ganze Apparatur mit Joddampf gefüllt war, konnte die Zeitdauer bis zum Einsetzen des Beschlages und die dazu notwendige Menge Jod nicht beobachtet werden.

Zur Identifizierung des Siliciums wurde der Beschlag mit Chlor behandelt und das gebildete Tetrachlorid durch Wasser zersetzt. Zu diesem Zweck wurde das Rohr mit dem Beschlag an einem Ende zugeschmolzen und durch Ausheizen an der Pumpe von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Dann wurde so viel reines Chlor hineindestilliert, dass nach dem Erwärmen auf 20° noch Unterdruck herrschte. Danach wurde das Rohr abgezogen und auf etwa 400° erwärmt, da das Chlor erst bei dieser Temperatur mit dem Silicium reagiert. Dabei verschwand der Beschlag. Nun wurde die Abschmelzstelle unter Wasser aufgebrochen. Im eintretenden Wasser liess sich deutlich die Bildung geringer Mengen gallertartiger Kieselsäure beobachten.

Eine Reduktion des Quarzes durch atomares Jod ist zunächst sehr überraschend. Wenn man die möglichen Mechanismen diskutieren will, die zur Bildung von Silicium führen können, muss man zunächst berücksichtigen, dass an der Quarzwand sehr undefinierte Verhältnisse herrschen. Im besonderen lässt sich über die Temperatur an der Reaktionsfläche nichts aussagen. Die Rekombination der Jodatome, die sicher zum grossen Teil an der Wand stattfindet, liefert pro Mol 35 kcal. Es ist möglich, dass am Quarzglas besonders aktive Zentren vorhanden sind oder dass sich solche während der Reaktion ausbilden, die durch die Rekombination der Atome extrem heiss werden, ähnlich wie Metallstäubchen im aktiven Wasserstoff. Gasförmige Reaktionsprodukte werden durch die Strömung sofort aus der Reaktionszone entfernt und können nicht zurückdiffundieren. Für die Reaktion selbst bleiben zwei Möglichkeiten, die sich experimentell im einzelnen nicht prüfen lassen. Die erste wäre eine rein thermische Dissoziation des Siliciumdioxyds. Die Dissoziationsenergie beträgt 204 kcal, ist also sehr hoch. Da aber über die Temperatur einer aktiven Stelle, an der die Jodatome rekombinieren, nichts bekannt ist und da ferner der gebildete Sauerstoff sofort beseitigt wird, ist diese Möglichkeit nicht auszuschliessen. Die zweite Möglichkeit wäre eine chemische Reaktion des atomaren Jods mit dem Siliciumdioxyd bei hoher Temperatur. Eine Verbindung zwischen Jod und Silicium ist weniger wahrscheinlich als die Bildung eines Jodoxyds, da die Bildungswärme des festen Siliciumtetrajodids nur etwa 7 kcal beträgt. Von den Jodoxyden ist nur die Bildungswärme des Jodpentoxyds bekannt. Sie beträgt 61·6 kcal/Mol J_2, ist also ziemlich gross. Das Jodpentoxyd ist aber im Gaszustand überhaupt nicht bekannt. Es reagiert ausserdem nach A. Ditte[1]) bei 250° mit amorphem Silicium unter Bildung von Jod und SiO_2, also in der umgekehrten Richtung. Die intermediäre Bildung eines einfachen Jodoxyds bei hoher Temperatur ist natürlich möglich. Der Nachweis erscheint jedoch unmöglich, da ein stabiles Jodoxyd als Endprodukt sicher nicht entsteht.

Dass die Entstehung des Siliciums wirklich an der Wand vor sich geht und durch die Gasströmung bedingt ist, wurde durch eine andere Versuchsanordnung sichergestellt. In dieser wurde in einem Dreieck aus Quarzrohr ein Kreislauf von Joddampf erzeugt. In das

[1]) Ditte, A., Ann. Chim. Physique (4) **21** (1870) 25.

sorgfältig gereinigte und evakuierte Rohr wurde eine kleine Menge mehrfach sublimierten Jods eindestilliert und abgeschmolzen. Dann wurde das Dreieck vertikal eingespannt und so mit Heizwicklungen versehen, dass die abwärts führende Seite wesentlich kälter war als die aufsteigende. Um die obere Hälfte des aufsteigenden Armes war die Platinwicklung gelegt, durch deren Heizung der Joddampf zur Dissoziation gebracht werden konnte. Es gelang mit Hilfe dieses „Thermosyphons"[1]) einen Dampfstrom von ähnlicher Geschwindigkeit zu erzielen, wie in der ersten Versuchsanordnung, was sich am thermischen Leuchten des Dampfes erkennen liess. Auch in diesem Versuch entstand hinter der Heizwicklung, vor allem an der Auftreffstelle des Gasstrahles ein dichter, nicht sublimierbarer Beschlag, der aber nicht schwarzbraun, sondern weisslich gefärbt war. Offenbar reagierte in diesem Falle der gebildete Sauerstoff, der zwar aus der Reaktionszone fortgeführt, aber wieder mitumgetrieben wurde, mit dem Silicium zurück zu SiO_2, das nicht wieder im Quarzglas eingeschmolzen und deshalb makroskopisch sichtbar wird. Dieser Versuch bringt gleichzeitig den Nachweis, dass wirklich nur SiO_2 und Jod an der Reaktion beteiligt sind, da sich die Reinigung der kleinen verwendeten Jodmenge einwandfrei durchführen liess, während dies bei den ersten Versuchen, in denen 100 bis 200 g zur Verwendung kamen, auf Schwierigkeiten stiess.

Im Gegensatz zu den Strömungsversuchen, in denen der Joddampf thermisch dissoziiert wurde, waren die Experimente, in denen der Beschlag durch optische Dissoziation entstand, nicht gut reproduzierbar. Trotz Variation der Joddrucke, der Temperatur des Gefässes und der Intensität des einfallenden Lichtes liess sich in den meisten Fällen nicht sicher feststellen, ob die Wand überhaupt angegriffen war. Manchmal war die Quarzwand an der Stelle, wo der Lichtstrahl eintrat, schuppig geworden. Ein eindeutiger weisser Beschlag konnte nur in zwei Fällen beobachtet werden. Quarzgefässe, die mit Joddampf längere Zeit auf 1000° erhitzt werden, zeigen keinen merkbaren Angriff auf die Wände, obwohl der Dissoziationsgrad unter Umständen höher als 90% ist. Es ist sehr möglich, dass eine Einwirkung stattfindet, dass aber die Rückreaktion sehr rasch erfolgt, so dass die Reaktionszonen sehr klein bleiben und deswegen makroskopisch nicht in Erscheinung treten. Ein Angriff wird ver-

[1]) Schwab, G. M., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 68.

mutlich erst dann zu beobachten sein, wenn ein starkes Konzentrations- oder Druckgefälle herrscht, so dass die gasförmigen Reaktionsprodukte von dem vermutlich an der Wand verbleibenden Silicium genügend lange getrennt werden, so dass sich ein sichtbares Reaktionszentrum bilden kann. Die Ablösung von kleinen Schuppen von Quarzglas, wie sie in den ersten Strömungsversuchen beobachtet wurde, lässt darauf schliessen, dass die Reaktion bis in grössere Tiefen vordringen kann.

Reduktionen des Quarzes durch Gase bei hoher Temperatur, z. B. durch Wasserstoff und durch Metalldämpfe, hat v. Wartenberg[1]) beschrieben. Auch eine doppelte Umsetzung von Quarz mit Metalljodiden, bei der durch sekundäre Zersetzung des Siliciumjodids ebenfalls amorphes Silicium entsteht, ist bekannt[2]). In beiden Fällen liegt eine chemische Reaktion vor, die sich energetisch einigermassen übersehen lässt. Die beschriebene Einwirkung von atomarem Jod lässt sich damit nicht gut vergleichen, denn selbst wenn man die intermediäre Bildung eines Jodoxyds für möglich hält, lässt sich der Vorgang doch nur durch besondere Annahmen über die Reaktionszonen und die Konzentrationsverhältnisse deuten.

Die Arbeit wurde im Jahre 1934 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität ausgeführt. Herrn Prof. Bodenstein bin ich für sein ständiges Interesse und für die Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

[1]) v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925) 335; **79** (1913) 71.
[2]) Rahlfs, O. und Fischer, W., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 364.

Zur stufenweisen Titration einer zweibasischen Säure.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 23. 9. 35.)

Es werden die Bedingungen der stufenweisen Titration in bezug auf zweibasische mittelstarke und schwache Säuren abgeleitet. Der Potentialsprung der potentiometrischen Titration hat am ersten stöchiometrischen Äquivalenzpunkt ein Maximum, wenn $K_1/K_2 > 13{\cdot}93$ ist, und ein Minimum bei $K_1/K_2 < 13{\cdot}93$, wobei $K_1 > K_2$ angenommen wird. Dieses entspricht dem Übergang der Pufferwirkung des äquimolekularen Gemisches einer Säure und Base von Minimum in Maximum bei $K_{HA} \cdot K_{BOH} = 13{\cdot}93\ K_w$ bzw. bei $K_{HA} \cdot K_{BOH} = K_w/13{\cdot}93$. Die Wasserstoffionkonzentration am maximalen bzw. am minimalen Potentialsprung ist bei mittelstarken und schwachen Säuren gleich der Wasserstoffionkonzentration am ersten Äquivalenzpunkt, unabhängig vom Werte K_1/K_2. Bei grossen Werten von K_1/K_2 ist die Wasserstoffionkonzentration am maximalen Potentialsprung gleich der Wasserstoffionkonzentration am ersten Äquivalenzpunkt, unabhängig von der Stärke der Säuren.

Die Bedingungen der Säure—Basen-Titration sowie die Beziehungen bei derselben lassen sich übersichtlich in möglichst exakter Weise mit Hilfe der Pufferkapazitätsgleichung ableiten. In bezug auf eine zweibasische Säure, deren stufenweise Titration im folgenden betrachtet wird, wird die Pufferkapazität $d[B]/dp_{cH}$ mit der Gleichung[1]):

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ \frac{K_1[cH^+]c}{(K_1+[cH^+])^2} + \frac{K_2[cH^+]c}{(K_2+[cH^+])^2} + \frac{K_w}{[cH^+]} + [cH^+] \right\} \qquad (1)$$

dargestellt. K_1 und K_2 sind die beiden Dissoziationskonstanten der Säuren, wobei $K_1 > K_2$ sei, und c ist die Konzentration derselben in Molen pro Liter Lösung. $[cH^+]$ ist die Wasserstoffionkonzentration, bei welcher die Pufferkapazität gleich P ist.

Wenn die Gleichung in dieser allgemeingültigen Form angewendet wird, kommt man in der folgenden mathematischen Behandlung zu Gleichungen höherer Ordnung. Die Behandlung ist in dem Fall einfacher, dass nur die Pufferwirkung der Säuren HA_1 und HA_2 berück-

[1]) VAN SLYKE, J. biol. Chem. **52** (1922) 525.

sichtigt werden muss. Wie aus (1) abzuleiten, ist dies am ersten Äquivalenzpunkt der Fall, wenn:

$$\left.\begin{aligned} c &\gg K_1 \\ K_2 c &\gg K_w . \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Diese Bedingungen sind beim Titrieren von mittelstarken und schwachen Säuren erfüllt. Mit den Bedingungen (2) vereinfacht sich die Gleichung (1) zu:

$$P = 2{\cdot}303\, c \left\{ \frac{K_1 [cH^+]}{(K_1 + [cH^+])^2} + \frac{K_2 [cH^+]}{(K_2 + [cH^+])^2} \cdot \right\} \tag{1'}$$

Dieser Ausdruck hat ein Maximum bzw. Minimum, wenn:

$$[cH^+] = \sqrt{K_1 K_2}. \tag{3}$$

Weil dieser Wert gleich der Wasserstoffionkonzentration am ersten Äquivalenzpunkt einer zweibasischen Säure ist, fällt demnach der Maximum- bzw. Minimumpunkt der Pufferkapazität unabhängig von der Grösse K_1/K_2 mit dem ersten stöchiometrischen Äquivalenzpunkt zusammen.

Für das Gelingen der potentiometrischen Titration soll im allgemeinen der p_{cH}- bzw. der Potentialsprung beim Basenzusatz an dem Äquivalenzpunkt einen Maximumwert haben. Wie durch Bilden des Ausdruckes $d^2P/d[cH^+]^2$ sich zeigen lässt, ist dies der Fall, wenn:

$$K_1/K_2 > 1/(2-\sqrt{3})^2 = 13{\cdot}93. \tag{4}$$

Bei kleineren Werten dieses Verhältnisses hat der p_{cH}-Sprung am ersten Äquivalenzpunkt einer zweibasischen Säure ein Minimum und die Pufferwirkung ist dabei am grössten. In einem äquimolekularen Gemisch von Säuren bzw. Basen, deren Dissoziationskonstanten im Verhältnis von 13·93 zueinander stehen, ist die Pufferwirkung konstant innerhalb eines grösseren p_H-Bereiches. Dieses ist bei Anwendung der Pufferlösungen in mehreren Fällen vorteilhaft[1]).

Die Titration lässt sich um so genauer ausführen, je kleiner die Pufferkapazität P ist. Der Titrationsfehler in Prozent ist aus P nach der Gleichung:

$$F = \pm P \cdot \Delta p_{cH} \cdot 100/c \tag{5}$$

berechenbar, wenn der Endpunkt mit einer Genauigkeit von $\pm \Delta p_{cH}$

[1]) Vgl. VAN SLYKE, loc. cit. S. 559, nach deren Berechnungen die Pufferwirkung innerhalb eines grösseren p_H-Bereiches konstant ist, wenn $K_1/K_2 \sim 10$ ist.

bestimmt werden kann. Durch Einführen von (3) in (1') ergibt sich für P am ersten Äquivalenzpunkt einer zweibasischen Säure:

$$P = 4{\cdot}6 \cdot c \sqrt{K_2/K_1} / (1+\sqrt{K_2/K_1})^2. \tag{6}$$

Wenn der Endpunkt mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}1\ p_{cH}$ bestimmt werden kann, ist somit der Titrationsfehler in Prozent der zu titrierenden Säure:

$$\begin{aligned} F &= \pm 46 \sqrt{K_2/K_1} / (1+\sqrt{K_2/K_1})^2 \\ &\sim \pm 46 \sqrt{K_2/K_1}. \end{aligned} \tag{7}$$

Im folgenden sind die nach (7) berechneten Titrationsfehler in Prozent für einige Werte von K_2/K_1 angegeben:

K_2/K_1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
F	$\pm 3{\cdot}81$	$1{\cdot}37$	$0{\cdot}45$	$0{\cdot}15$	$0{\cdot}05$

Betreffend der Titration einer zweisäurigen Base ist in den obigen Gleichungen $[cOH^-]$ statt $[cH^+]$ zu schreiben.

In einer dem oben Gesagten entsprechender Weise verhält sich die Pufferwirkung des äquimolekularen Gemisches einer Säure und einer Base gegen eine starke Säure bzw. Base. Sie hat ein Minimum, wenn:

$$K_{HA} \cdot K_{BOH} > 13{\cdot}93\, K_w \quad \text{bzw.} \quad < K_w/13{\cdot}93 \tag{8}$$

und ein Maximum, wenn:

$$K_w/13{\cdot}93 < K_{HA} \cdot K_{BOH} < 13{\cdot}93\, K_w \tag{9}$$

ist[1]). Denn in dem äquimolekularen Gemisch einer Säure und Base mit den Dissoziationskonstanten K_{HA} und K_{BOH} verhält sich die Pufferwirkung gegen eine starke Base bzw. Säure wie die oben behandelte Pufferwirkung des ersten Äquivalenzpunktes zweier Säuren, in bezug auf denen $K_2 = K_w/K_{BOH}$ und $K_1 = K_{HA}$ ist. Dieses wird ersichtlich durch Einsetzen von K_1 und K_2 in die Gleichung (1')[1]).

Bei grossen Werten von K_1/K_2, in welchem Fall die Bedingungen der stufenweisen Titration erfüllt sind, können in der Gleichung (1) leicht auch die Terme $K_w/[cH^+]$ und $[cH^+]$ berücksichtigt werden.

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 229. Statt (17) und (20) gelten die hier angegebenen (8) und (9). Der fehlerhafte Wert 15 statt $(2 \pm \sqrt{3})^2 = 13{\cdot}93$ bzw. $= 1/13{\cdot}93$ ist dadurch verursacht, dass im zweiten Term der Gleichung (15) der Faktor $K_w/[cOH^-]^2$ unrichtig ist. Er soll $K_w/[cH^+]^2$ heissen. — Dieser Fehler wirkt auf die von mir vorher dargestellte Diskussion nicht ein.

Denn in diesem Fall ist $[cH^+]$ in Vergleich zu K_1 sowie K_2 in Vergleich zu $[cH^+]$ klein, weshalb geschrieben werden kann:

$$P = 2{\cdot}303\left\{\frac{[cH^+]c}{K_1} + \frac{K_2 c}{[cH^+]} + \frac{K_w}{[cH^+]} + [cH^+]\right\}. \qquad (1'')$$

Die Pufferwirkung hat demnach ein Minimum bei:

$$[cH^+] = \sqrt{\frac{K_2 c + K_w}{c/K_1 + 1}}, \qquad (10)$$

unabhängig von der Verdünnung und unabhängig von der Grösse des K_1 und K_2, wenn nur K_1/K_2 gross ist. Die Gleichung (10) stellt auch die Wasserstoffionkonzentration am ersten stöchiometrischen Äquivalenzpunkt dar.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

September 1935.

Die Viscosität und die Konstitution organischer Flüssigkeiten.

Von

Serg. Papkov.

(Eingegangen am 4. 9. 35.)

1. Es wird eine neue Funktion der Viscosität

$$S = \frac{M}{d_t} \cdot \sqrt[3]{\eta_t}$$

gegeben, mit der es möglich ist, durch Addition der Atominkremente die Viscosität organischer Verbindungen zu berechnen.

2. Die Gültigkeit dieser Funktion wurde auf Grund der Berechnung der S-Werte für 26 Flüssigkeiten bewiesen.

3. Es wird der Assoziationsgrad für stark assoziierte Flüssigkeiten berechnet und mit dem von anderen Autoren gefundenen Wert (MacLeod, Bingham u. a.) verglichen.

Es war schon längst gezeigt, dass zwischen der Viscosität und der Konstitution der organischen Flüssigkeiten ein bestimmter Zusammenhang besteht. Die Viscosität ist eine additive Eigenschaft der organischen Verbindungen.

Rellstab[1]), Guerout[2]), Pržibram und Handl[3]) und Gartenmeister[4]) hatten den regelmässigen Zuwachs an Viscosität in homologen Reihen gefunden. Sie hatten aber nicht versucht, „molekulare" oder „atomare" Viscositätswerte zu finden, d. h. Zahlen, durch deren Addition die Viscosität von Verbindungen berechnet werden konnte; sie bezweifeln sogar ausdrücklich, ob es überhaupt möglich sei, derartige Werte zu bestimmen.

Der Versuch wurde zum erstenmal von Thorpe und Rodger[5]) gemacht. Sie haben gefunden, dass für eine homologe Reihe (CH_2-Gruppen) die Differenzen der „molekularen Viscositäten" ($\eta \cdot V^{2/3} \cdot 10^4$) benachbarter Glieder nicht viel von einem Mittelwert = 120 abweichen (V ist das Molekularvolum).

Eine bedeutend genauere Formel ist von Dunstan und Thole[6]) vorgeschlagen worden:

$$\log \eta = aM + b,$$

[1]) Rellstab, L., Diss. Bonn 1868. [2]) Guerout, A., C. r. Acad. Sci. Paris **81** (1875) 1025. [3]) Pržibram, R. und Handl, A., Wiener Ber. (11) **78** (1878) 113; **84** (1881) 717. [4]) Gartenmeister, R., Z. physik. Chem. **6** (1890) 524. [5]) Thorpe, T. und Rodger, J., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **185** (1894) 397. Proc. Roy. Soc. London (A) **60** (1896) 152. [6]) Dunstan und Thole, The Viscosity of Liquids. 1914. S. 31 bis 38.

in der a und b Konstanten sind und M das Molekulargewicht. Sie berechnen die Inkremente von $\log(\eta \cdot 10^5)$ für verschiedene Gruppen und Atome. Die Autoren zeigen an Beispielen, dass es möglich ist, die Viscosität selbst komplizierter Verbindungen aus diesen Atom- und Gruppenkonstanten zu bestimmen.

Dieser Weg ist aber nicht der einzige zur Bestätigung der Addivität der Viscosität. Wir sind zu einer neuen Funktion der Viscosität gelangt, mit der es möglich ist, durch Addition der Atominkremente die Viscosität organischer Verbindungen zu berechnen. Diese Funktion ist folgende:

$$S = \frac{M}{d_t} \cdot \sqrt[3]{\eta_t}. \tag{1}$$

Hier ist M das Molekulargewicht, d_t die Dichtigkeit bei $t\,^\circ$C, η_t die Viscosität in Poisen bei $t\,^\circ$C.

Diese Funktion ist temperaturabhängig und darum sind die folgenden Berechnungen für eine bestimmte Temperatur (20° C) durchzuführen. Die temperaturunabhängige Funktion der Viscosität ist bis heute nicht gefunden. Die von uns vorgeschlagene Gleichung (1) lässt sich aber in engen Grenzen (bis 5° C) $\Delta S/\Delta t \cong 0$ annehmen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Aceton.

$t\,^\circ$C	in Zentipoisen	d_t	$a = \frac{d^3}{\eta}$
7·86	0·364	0·804	1·44
11·72	0·350	0·798	1·45
15·24	0·338	0·795	1·49
19·02	0·326	0·790	1·51
23·01	0·313	0·787	1·55
27·22	0·301	0·782	1·58

Im folgenden ist die Berechnung der S-Funktion gegeben:

Die Inkremente (ΔS) für verschiedene Atome sind nur mit grober Annäherung zu berechnen, da 1. die Genauigkeit der Viscositätsdaten in Grenzen $\pm 4{\cdot}5\,\%$ [1]) liegt und 2. nur eine sehr kleine Zahl von Verbindungen wenig von 1·0 abweichende Assoziationsfaktoren hat (über Assoziation siehe unten). Die berechneten Atominkremente sind:

für C	$+5{\cdot}5$
„ H	$-1{\cdot}0$
„ O	$+1{\cdot}0$
„ Cl	$+3{\cdot}5$.

[1]) Vgl. Hatschek, E., Die Viscosität der Flüssigkeiten. 1929. S. 67.

In Tabelle 2 sind die nach Gleichung (1) gefundenen und aus Atominkremente berechneten S-Werte für verschiedene Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 2. S-Werte der organischen Flüssigkeiten.

	Flüssigkeit	$\eta_{20°}$ in Poisen	M	$d_{20°}$	$S=\frac{M}{d}\cdot\sqrt[3]{\eta}$	S ber. aus den Inkrementen
1	CCl_4	0·00968	153·8	1·595	20·5	19·5
2	$CHCl_3$	0·00563	119·4	1·489	14·3	15·0
3	CH_2Cl_2	0·00435	84·9	1·336	10·4	10·5
4	C_2Cl_6	0·0226	236·8	2·091	31·9	32·0
5	$C_2H_2Cl_4$	0·0180	167·9	1·600	27·5	24·0
6	$C_2H_4Cl_2$	0·00491	99·0	1·174	14·3	14·0
7	n-C_3H_7Cl	0·00350	78·5	0·890	12·5	13·0
8	iso-C_3H_7Cl	0·00321	78·5	0·860	13·5	13·0
9	n-C_5H_{12}	0·00233	72·1	0·631	15·2	15·5
10	n-C_6H_{14}	0·00320	86·1	0·660	19·3	19·0
11	n-C_7H_{16}	0·00410	100·1	0·684	23·1	22·5
12	n-C_8H_{18}	0·00540	114·1	0·707	28·3	26·0
13	n-$C_{10}H_{22}$	0·0078	142·2	0·747	36·0	33·0
14	$CH_3\cdot CO\cdot CH_3$	0·00331	58·0	0·791	10·9	11·5
15	$CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5$	0·00423	72·1	0·805	14·5	15·0
16	$C_2H_5\cdot CO\cdot C_2H_5$	0·00479	86·1	0·814	17·9	18·5
17	$CH_3\cdot CO\cdot C_4H_9$	0·00626	100·1	0·803	22·9	22·0
18	$HCOOCH_3$	0·00347	60·0	0·975	8·7	9·0
19	$HCOOC_2H_5$	0·00400	74·0	0·906	12·9	12·5
20	$HCOOC_3H_7$	0·00513	88·1	0·901	16·8	16·0
21	$CH_3\cdot COOCH_3$	0·00381	74·0	0·933	12·4	12·5
22	$CH_3\cdot COOC_2H_5$	0·00452	88·1	0·899	16·2	16·0
23	$C_2H_5\cdot COOCH_3$	0·00453	88·1	0·917	15·9	16·0
24	$C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$	0·00233	74·1	0·715	13·8	13·0
25	$C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_7$	0·00317	88·1	0·732	17·7	16·5
26	$C_3H_7\cdot O\cdot C_3H_7$	0·00417	102·1	0·747	22·0	20·0

Aus Tabelle 2 folgt, dass die S-Werte aus Gleichung (1) und die aus den Inkrementen wenig voneinander abweichen.

Die Tabelle 2 enthält schwach- oder nichtassoziierte Flüssigkeiten. Bei assoziierten Flüssigkeiten weichen die S_{gef}-Werte von den S_{ber}-Werten stark ab. Man kann annehmen, dass das Verhältnis $S_{gef}:S_{ber}$ für den Assoziationsgrad charakteristisch ist. In Tabelle 3

sind die S-Werte für die stark assoziierten Flüssigkeiten (Säuren, Alkohole) gegeben:

Tabelle 3. S-Werte für starkassoziierte Flüssigkeiten.

	Flüssigkeit	$\eta_{20°}$ in Poisen	M	$d_{20°}$	S_{gef}	S_{ber}	Assoziationsfaktor $f=\frac{S_{gef}}{S_{ber}}$
1	$H\cdot COOH$	0·0180	46·0	1·220	9·9	5·5	1·80
2	$CH_3\cdot COOH$	0·01234	60·0	1·049	13·3	9·0	1·48
3	$CH_3\cdot OH$	0·00593	32·0	0·792	7·3	2·5	2·92
4	$n\text{-}C_3H_7\cdot OH$	0·0223	60·1	0·804	21·0	9·5	2·21

Es ist von Interesse, die von uns und von anderen Autoren [MacLeod[1]), Ramsay und Shields[2]), Bingham[3]) und Traube[4])] berechneten Assoziationsfaktoren zum Vergleich zusammenzustellen (Tabelle 4).

Tabelle 4. Vergleich der Assoziationsfaktoren.

Flüssigkeit	Assoziationsfaktor nach				
	Mc L.	R. u. S.	B.	T.	Papkov
$H\cdot COOH$	3·53	3·61	—	1·80	1·80
$CH_3\cdot COOH$	2·38	—	—	—	1·48
$CH_3\cdot OH$	2·99	3·43	1·79	1·79	2·92
$n\text{-}C_3H_7\cdot OH$	3·05	2·25	—	1·66	2·21

Wir hoffen, bei weiterer Bearbeitung der oben dargelegten Funktion neue Erkenntnisse auf dem in Rede stehenden Gebiet gewinnen zu können.

[1]) MacLeod, D. B., Trans. Faraday Soc. **21** (1925) 151. [2]) Ramsay, W. und Shields, J., Trans. Chem. Soc. **63** (1893) 1089. [3]) Bingham, E., Amer. chem. J. **43** (1910) 302. [4]) Traube, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 273.

Moskau, Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Kunstfaser, Kolloid-Chemie-Laboratorium.

Über eine Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren.

Von

K. Ablesowa und S. Roginsky.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 35.)

1. Die in einer früher veröffentlichten Arbeit nachgewiesene Promotorwirkung der Gase auf die katalytische Aktivität des Metalles beim Hydrierungsprozess wurde eingehender an Hand der Promovierung von Nickel durch Wasserstoff untersucht.

2. Es wurde die Existenz eines scharf ausgeprägten Maximums der Kurve $k=f(v/m)$ nachgewiesen, die die katalytische Aktivität als Funktion des Gasgehaltes der durch die Kondensation hergestellten Schicht darstellt; das Optimum entspricht dabei ungefähr 1 Wasserstoffmolekül auf 100 Nickelatome.

3. Die erhaltene Kurve erklärt eine Reihe von Widersprüchen, die sich bei der Frage nach der Einwirkung der Gase auf die katalytische Aktivität ergeben haben, und die in Arbeiten auf verschiedenen Gebieten der Kurve begründet sind.

4. Gleichzeitig werden einige Eigenschaften der durch Gase aktivierten Metalle beschrieben und die Frage nach dem Wesen der Gasaufnahme durch Metalle, nach dem möglichen Mechanismus ihrer Einwirkung und nach ihrer Rolle in der gewöhnlichen Katalyse diskutiert.

Schon im Jahre 1928 wurde, im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Herstellung kolloidaler Metallösungen durch gleichzeitige Kondensation ihrer Dämpfe an kalten Oberflächen[1]), die Frage nach der Möglichkeit gestellt, mittels einer analogen Methode disperse Katalysatoren zu erhalten und das Wesen der Promotorwirkung zu untersuchen[2]).

Nach kurzer Zeit wurde dieselbe Methode unabhängig von FRANKENBURGER und seinen Mitarbeitern zur Herstellung hochdisperser reiner sowie mit Kochsalz vermischter Eisenschichten angewandt[3]).

In den FRANKENBURGERschen Arbeiten wurde gezeigt, dass die sich kondensierenden Metallatome grosse Gasmengen einschliessen

---

[1]) ROGINSKY, S. und SCHALNIKOFF, A., Kolloid-Z. **43** (1927) 67. [2]) Siehe die Diskussion auf der III. Physikalisch-chemischen Konferenz in Leningrad 1928. Verlag Chimiko-Technitscheskoe Isdatelstwo Leningrad (russ.). [3]) FRANKENBURGER und MEYERHOFFER, Z. Elektrochem. **35** (1929) 590. FRANKENBURGER, MEYERHOFFER und SCHWAMBERGER, Z. Elektrochem. **37** (1931) 772.

können. Insbesondere wurden beim Wasserstoff (unter nicht völlig reinen Bedingungen) bis zu 6 Wasserstoffmoleküle durch ein Eisenatom eingeschlossen.

Nach den Angaben von MÜLLER und SCHWABE[1]), sowie nach denen von BASTON[2]) ist das bei der Zerstäubung aufgenommene Gas chemisch aktiv. So wird z. B. bei erhöhter Temperatur aus dem durch Platin, Nickel und Eisen aufgenommenen Stickstoff in Anwesenheit von Wasserstoff Ammoniak gebildet[1]). Dieses Ergebnis wird von FROST und DOBYTSCHIN[3]) für den Fall $Fe\,(H_2+N_2)$ verneint; diese Autoren konnten in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FRANKENBURGER unter diesen Bedingungen keine Ammoniakbildung nachweisen. Seit 1933 sind einige Arbeiten von DANKOFF[4]) erschienen, welchem es gelang, aktive Platin-, Nickel- und Eisenschichten zu erhalten, welche die Äthylenhydrierung gut zu katalysieren vermochten.

In diesen Arbeiten wurde die Aktivität der die Hydrierung katalysierenden Schicht mit der berechneten Stärke der Schicht verglichen, die sich aus dem Ansatz $\frac{\text{Masse des kondensierten Metalls}}{\text{spez. Gewicht} \cdot \text{Kondensationsfläche}}$ ergab. Die übrigen Faktoren, die auf die Aktivität einwirken konnten, wurden nicht besonders untersucht. Anscheinend hielten die Autoren ihre Schichten für sehr rein und gänzlich frei von Gasen. Die Resultate von DANKOFF stehen in scharf ausgeprägtem Widerspruch zu den Ergebnissen einer viel früher erschienenen gelegentlichen Arbeit von GAUGER[5]), der schon im Jahre 1925 sich vergebens bemühte, aktive Katalysatoren durch Verdampfung von Nickel aus einem Wolframdraht mit nachfolgender Kondensation an Glaswolle zu erhalten. Die Methode der Auftragung des Nickels auf den Wolframdraht, sowie auch die Verdampfungsmethodik war bei DANKOFF völlig mit der von GAUGER identisch, nur hat DANKOFF nicht die schützende Bedeckung mit Naphthalin angewandt, was aber kaum die genannte Diskrepanz verursachen konnte. Einen etwas wesentlicheren Unterschied finden wir in der Vakuumbehandlung der Glasteile. Es scheint, dass bei GAUGER die Behandlung viel besser war.

[1]) MÜLLER und SCHWABE, Z. Elektrochem. **38** (1932) 861. [2]) BASTOW, J. chem. Soc. London **1931**, 1950. [3]) FROST und DOBYTSCHIN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 89; **40**, 586. Siehe auch MÜLLER und SCHWABE, Z. Elektrochem. **40** (1934) 91. [4]) DANKOFF, J. physitscheskoj Chimii (Z. physik. Chem., russ.) **4** (1933) 326. [5]) GAUGER, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2278.

Gewissermassen unabhängig von der erwähnten Gruppe von Arbeiten verlief die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der durch elektrische Verdampfung hergestellten Schichten[1]). Die Methoden waren hier derart, dass die beschleunigten Gasionen eine wesentliche Rolle spielen mussten, und dass die Verdampfung in Anwesenheit von Gasen bedeutender Konzentration in elektrischen Entladungen ausgeführt wurde, wo mannigfaltige aktive Formen (Ionen, angeregte Moleküle und freie Atome) anwesend waren. Darum ist hier auch die Analyse der wirksamen Faktoren unvergleichbar komplizierter als bei der thermischen Verdampfung.

Trotz dieser Komplikationen gelang es doch in diesen Arbeiten[2]), die wesentliche Rolle der Gasaufnahme durch die Schicht zu erkennen. In der Regel wurde das Metall durch das aufgenommene Gas entaktiviert und erhielt seine Aktivität erst nach und nach während der Befreiung vom Gas wieder. Auf Grund dieser Beobachtungen ziehen die Verfasser den Schluss, dass das reine entgaste Metall Träger der katalytischen Eigenschaften ist, und dass die Gasaufnahme diese Eigenschaften nur verhindern kann. Dieser Schluss ist eine naturgemässe Extrapolation sehr sorgfältig ausgeführter Arbeiten über die katalysierende Wirkung der Metalle bei so voneinander verschiedenen Reaktionen, wie der Zerfall von Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff, die Äthylenhydrierung und die Oxydation von Wasserstoff. (Siehe auch die Arbeiten von Hinshelwood und Topley[3]) über die Einwirkung des Wasserstoffes auf die katalytische Aktivität von Palladium beim Ameisensäurezerfall.)

Bedeutend später und unter ganz anderen Verhältnissen kamen Reuter und Mitarbeiter (Dnjepropetrowsk) zu demselben Schluss[4]), indem sie die Wirkung der Entgasung von massivem Platin auf seine Aktivität in bezug auf die Wasserstoffperoxydzersetzung untersuchten.

Die Schlussfolgerungen von Gauger, Bredig und Allolio, Käb, Reuter u. a. stimmen bis zu einem gewissen Grad mit den

---

[1]) Käb, G., Z. physik. Chem. **115** (1925) 224. Bredig und Allolio, Z. physik. Chem. **126** (1927) 41; auch Hinshelwood und Topley, J. chem. Soc. London **123** (1929) 1014 und Finch, Murison, Stuart und Tompson, G., Proc. Roy. Soc. London **141** (1933) 414. [2]) Käb, G., Z. physik. Chem. **115** (1925) 224. Bredig und Allolio, Z. physik. Chem. **126** (1927) 41. [3]) Hinshelwood und Topley, J. chem. Soc. London **123** (1929) 1014. [4]) Reuter, III. Physikalisch-chemische Konferenz. S. 162. Verlag Chimiko-Technitscheskose Isdatelstwo Leningrad 1928. Reuter und Schafran, J. physitscheskoj Chimii **4** (1933) 461 usw.

Daten einer älteren Arbeit von KOHLSCHÜTTER und NOLL[1]) überein, die eine Inaktivität des in Wasserstoff zerstäubten Platins beobachtet haben, während dasselbe Metall, in Argon zerstäubt, eine gute Aktivität besass. Dagegen erhielt KOHLER[2]) durch Zerstäubung in Luft Metallschichten, die die Knallgasreaktion gut zu katalysieren vermochten.

Völlig zweideutig sind die Ergebnisse von LAUCH[3]), bei dem in der Regel in Wasserstoff zerstäubtes Platin nicht aktiv war, in einem Versuch aber eine bedeutende Aktivität nachgewiesen wurde. Vergleicht man alle diese Angaben, so fällt es schwer, sich von dem Gefühl loszumachen, dass solche erstaunlichen Widersprüche durch das Ausserachtlassen irgendeines wesentlichen, auf die katalytische Aktivität einwirkenden Faktors hervorgerufen sind. Man könnte vermuten, dass dieser Faktor auf irgendeine Weise mit der Gasaufnahme verbunden ist, deren Einwirkung nicht so einfach und eindeutig ist, wie BREDIG und REUTER es sich vorstellten. So kamen wir auf den Gedanken, die Einwirkung der Gase näher zu untersuchen und zu versuchen, diese höchst verwickelte Frage etwas aufzuklären. Zu allererst musste man feststellen, ob das Gas unter gewissen Verhältnissen nicht imstande sei, die Aktivität des Metalls zu erhöhen. Zu diesem Zweck unternahmen wir eine Untersuchung der Aktivität der Schichten, die durch Verdampfung unter Verhältnissen hergestellt waren, bei denen eine Gasaufnahme praktisch ausgeschlossen war (etwa 10^{-6} Gasmoleküle auf 1 Metallatom) oder nur kleine Gasmengen, von der Grössenordnung von 10^{-4}—10^{-3} Molekülen pro Atom, aufgenommen werden konnten. Diese Versuche, deren Ergebnisse in den Berichten der Akademie der Wissenschaften der U.S.S.R. veröffentlicht wurden[4]), haben die Existenz eines neuen, dem BREDIGschen Vergiftungseffekt entgegengesetzten Effektes der Promotorwirkung des aufgenommenen Gases auf Metallschichten nachgewiesen. Dabei erwiesen sich völlig gasfreie Schichten, im Gegensatz zu den in diesen Arbeiten ausgesprochenen Vermutungen[2])[4]), als katalytisch völlig inaktiv für die Hydrierung durch molekularen Wasserstoff[4]).

Wäre solch eine Beobachtung nur für irgendein besonderes Gas gemacht worden, so hätte es einen Sinn, eine besondere Erklärung

[1]) KOHLSCHÜTTER und NOLL, Z. Elektrochem. **18** (1922) 419. [2]) KOHLER, Physic. Rev. **17** (1921) 231. [3]) LAUCH, Ann. Physik **75** (1924) 55. [4]) ABLESOWA und ROGINSKY, Ber. Akad. Wiss. U.S.S.R. **1** (1935) 487.

dieses Effektes zu suchen; es gelang aber in der oben genannten Arbeit[2]) zu zeigen, dass chemisch so verschiedene Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, alle eine recht starke und charakteristische Promotorwirkung ausüben. Der Schluss lag daher nahe, dass ein neuer, genügend allgemeiner Effekt einer Gaspromotorwirkung existiert, den die früheren Forscher nicht bemerkt haben. Und man konnte hoffen, dass das Studium dieses Effektes das Wesen der die Aktivität der Metallkatalysatoren bestimmenden Faktoren aufklären und zu der Erklärung der auf diesem Gebiet angehäuften Widersprüche beitragen würde.

Methodik der Untersuchung.

Bei der Auswahl der Methodik war die Notwendigkeit einer genügend feinen Gasdosierung massgebend, da wegen des grossen Unterschiedes in der Einwirkung kleiner Gasmengen bei uns, bzw. grosser Gasmengen in Versuchen anderer Verfasser, es von Interesse erschien, die Aktivität als Funktion des Gasgehaltes zu messen. Gleichzeitig erschien es auch interessant, die Möglichkeit zu haben, während der ganzen Verdampfungsdauer im Gefäss einen konstanten Druck des gegebenen Gases aufrechtzuhalten. Das geschah mittels einer in das System eingeführten Einlasskapillare.

Als weitere Bedingungen seien noch ein genügend guter Schutz vor Fett und anderen Verunreinigungen, sowie die Möglichkeit eines sorgfältigen Auspumpens, insbesondere bei den Versuchen, bei denen gasfreie Kontrollschichten anwesend waren, genannt.

Es erschien weiter wesentlich für das Verständnis der Natur und des Mechanismus der Gasaufnahme, die Möglichkeit zu haben, den Druck im Gefäss und den Abstand Draht—Wände zu variieren. Dies konnte leicht mittels einer geeigneten Änderung des unteren Gefässteiles erreicht werden (siehe Fig. 1). Übrigens wurde in dieser Arbeit die zweite dieser Möglichkeiten praktisch nicht ausgenützt, der Grund dafür wird aus dem weiteren klar werden.

Versuchsanordnung.

Die Anordnung, mit der alle Versuche durchgeführt wurden, war aus Laboratoriumglas des Werkes „Drujnaja Gorka“ angefertigt. Alle Messungen wurden mit Quecksilbermanometern ausgeführt, wie in dem Schema der Fig. 1 gezeigt ist.

In Fig. 1 bedeutet: A ein mit einem Schliff versehener Trichter, aus dem Äthylenbromid tropfenweise in einen ausgepumpten Kolben B fällt, in dem sich verkupfertes Zink befindet (Äthylenbromid, Zink und Kupfersulfat der Firma „Kahlbaum"). Weiterhin passierte das entstandene Äthylen ein Gefäss C mit zweifach destilliertem Wasser, ein Chlorcalciumrohr D und zwei in ein Gemisch von Kohlensäure mit Äther getauchte Fallen (E, E_1) und wurde endlich im Kolben K durch flüssige Luft kondensiert. Nachdem alles erhaltene

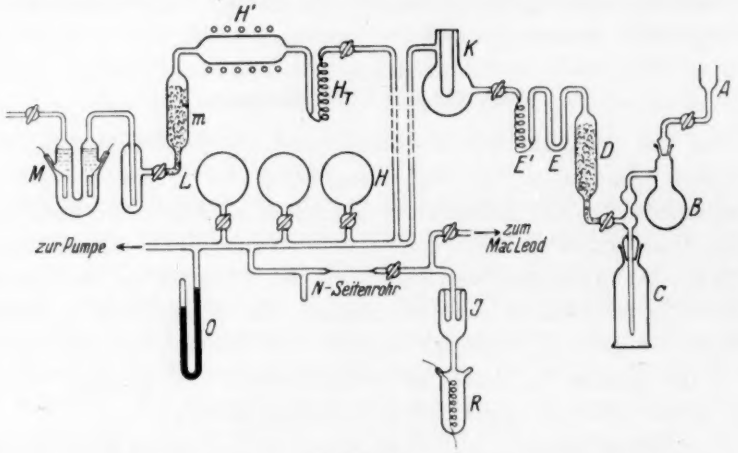


Fig. 1.

M = Elektrolytische Zelle mit Nickelelektroden. m = Chlorcalciumrohr. H' = Ofen mit platiniertem Asbest, der bis auf 400° C geheizt wurde. H_T = eine Spirale, die bei der Wasserstoffherstellung in flüssige Luft getaucht wurde. L = Wasserstoffvorratskolben. O = gewöhnliches Quecksilbermanometer. p_1, p_2, p_3 = Mac-Leod-Manometer. p_1 besitzt eine Konstante $2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$; p_2 besitzt eine Konstante $2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$; p_3 besitzt eine Konstante $9{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. J = eine Falle mit sehr kleinem Pumpwiderstand. R = Reaktionsgefäss.

Äthylen im Kolben K kondensiert war, wurde der Kolben K mittels eines Hahnes von der Reinigungsapparatur abgeschlossen und mit LANGMUIR-Pumpen in Verbindung gebracht. Es wurde bis auf hohes Vakuum abgepumpt, wonach das Äthylen in einen schon evakuierten mit einem Ansatz versehenen Kolben H geleitet wurde. In diesem Kolben erfolgte die endgültige Reinigung des Äthylens, in ihm wurde es auch für eine ganze Reihe von Versuchen aufbewahrt.

Das Volumen des ganzen Systems beträgt 1100 cm^3, das des durch den Hahn abgeschlossenen Raumes 500 cm^3.

Das Argon wurde mittels Durchführung durch ein erhitztes Calcium-Magnesium-Gemisch gereinigt. Der Reinheitsgrad des Argons wurde spektroskopisch bestimmt, die Reinigung wurde soweit geführt, bis im Spektrum nur die Argonlinien erschienen.

Die Metalloberflächen wurden durch im Vakuum ausgeführte Verdampfung des Metalles hergestellt, das in das Reaktionsgefäss eingeschmolzen war, dabei wurde entweder stetig abgepumpt, oder es waren entsprechende Gase in notwendigen Mengen anwesend.

Das Metall wurde unmittelbar von einem Metalldraht aus verdampft, dessen Durchmesser 0·2 mm war; die Zerstäubung dauerte jedesmal 30 Minuten.

Während der Durchführung der Versuche wurde alles bis auf hohes Vakuum abgepumpt, wobei das Reaktionsgefäss während 4 bis 5 Stunden bei 350° C behandelt wurde. Dann wurde die Falle *H* mit flüssiger Luft oder mit einem Kohlensäure—Äther-Gemisch gefüllt, wonach eine Behandlung des Drahtes bei stetigem Abpumpen stattfand. Weiter wurde das Reaktionsgefäss in ein zylinderförmiges mit flüssiger Luft gefülltes DEWAR-Gefäss gesetzt und die Pumpen abgesperrt; mittels eines Hahnes wurde dann in das System eine Kapillare eingeführt, durch die der erforderliche Gaseintritt mit der notwendigen Geschwindigkeit erfolgte. Der ursprüngliche Druck jenseits der Kapillare war bei der Metallzerstäubung 0·5 bis 30 mm. Eine Zerstäubung auf eine alte Metallschicht gab keine reproduzierbaren Resultate, darum wurde jedesmal eine neue Schicht direkt auf dem Glas hergestellt, d. h. es wurde bei jedem Versuch ein neues Gefäss benutzt.

Die Gasaufnahme durch die Schicht.

Schon bei den ersten Versuchen mit dem direkten Gaseinlass ohne Kapillare zeigte das Mac-Leod im Moment der Messung in der Regel einen recht kleinen Druck von der Grössenordnung von 10^{-5} mm. Das sprach für die Möglichkeit einer direkten Gasaufnahme durch die Schicht, da im entgegengesetzten Fall die Aufnahme bei solchen Drucken sicher aufhören würde, bei denen die freie Weglänge den Abstand Draht—Wände übertrifft. Es konnte aber daraus noch nicht der Schluss gezogen werden, dass es überhaupt keine Gasaufnahme im Raume gibt. Eine eindeutige Antwort auf diese Frage gaben die Versuche mit dem Gaseinlass durch die Kapillare. Bei diesen Versuchen lag der gemessene Druck bei der Nickelverdampfung trotz der stetigen Gaszuführung unter 10^{-5} mm (Kleben),

was bei der Dimensionierung unseres Gefässes wahrscheinlich 10^{-6} bis 10^{-7} mm im Gefäss entsprach. Dies fand sogar bei den Versuchen statt, wo das Verhältnis der Zahl der durch die Kapillare hereingelassenen Gasmoleküle zur Metallatomzahl die Einheit übertraf. Da schon bei 10^{-5} mm die freie Weglänge von der Grössenordnung von 10 m ist, so kann eine Aufnahme durch die Volumenrektion $Me + A_2 = MeA_2$ oder $Me + A_2 = MeA + A$ mit nachfolgender Reaktion $A + Me = MeA$ usw. als ausgeschlossen gelten. Es bleibt noch eine direkte Aufnahme durch die Schicht und eine Aufnahme nach einer Voraktivierung auf dem Draht, z. B. nach einer Dissoziation in Atome, übrig. Doch ist die letzte Voraussetzung unwahrscheinlich, was

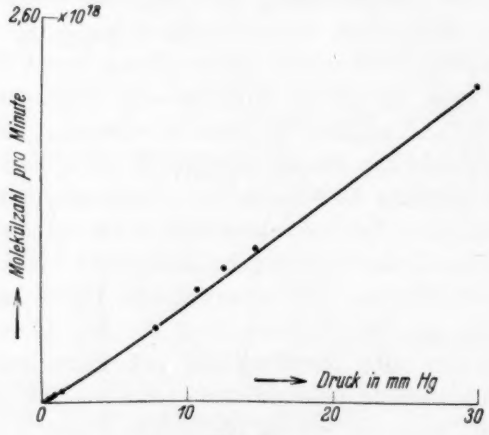


Fig. 2.

leicht durch folgende molekularkinetische Rechnung gezeigt werden kann. Bei 10^{-6} mm stossen gegen 1 cm² der Oberfläche etwa 10^{15} Moleküle pro Sekunde; die Oberfläche unseres Drahtes ist ungefähr 3 cm². Das liefert während 30 Minuten nur $5{\cdot}4 \cdot 10^{18}$ Moleküle. Indessen nimmt die Schicht bei grosser Einlassgeschwindigkeit während derselben Zeit $6 \cdot 10^{19}$ Moleküle auf. Wenn wir für die Aktivierungswärme der Wasserstoffdissoziation beim Stoss gegen die Oberfläche den Mindestwert von 25000 cal annehmen, dann erhalten wir als obere Grenze für die Atombildung ungefähr 10^{14} Moleküle, was viele Grössenordnungen kleiner als die Menge des unter den Promovierungsverhältnissen aufgenommenen Gases ist.

Es sei daran erinnert, dass bei denselben Temperaturen des Drahtes auch Stickstoff energisch von der Schicht aufgenommen

wird[1]), obgleich letzterer unter diesen Verhältnissen praktisch nicht in Atome dissoziieren kann. Folglich bleibt als einzige Möglichkeit die Aufnahme der Moleküle durch die frisch kondensierte Schicht übrig.

Bei diesen Bedingungen verlor die Variation des Abstandes Draht—Gefässwände ihren ursprünglichen Sinn, und man konnte das absorbierte Gas messen, ohne die räumlichen Verhältnisse zu ändern.

Als Grunddaten zur Messung der absorbierten Gasmengen dienten uns die Kontrolleichungsversuche mit Gaseinlass durch die Kapillare ins Gefäss ohne Verdampfung. In Fig. 2 ist die Eichkurve für die Gaseinströmung als Funktion des ursprünglichen Druckes jenseits der Kapillare aufgetragen.

Auf der Abszissenachse dieser Kurve ist der Druck, als Ordinate der mittels des MAC-LEOD-Manometers gemessene Druckanstieg pro Minute aufgetragen. Infolge des Clean-up's strömt bei unseren Versuchen zum Teil das Gas in ein stetig aufrecht gehaltenes Vakuum. Daher wurden Kontrollversuche mit Einströmung in ein Gefäss, das stetig abgepumpt wurde, vorgenommen und aus diesem der Fehler bestimmt, der bei der Eichung mit einem geschlossenen Gefäss gegebenenfalls entstehen konnte.

Abhängigkeit der Aktivität vom Gasgehalt.

Die beschriebene Methode gab uns die Möglichkeit, die Zahl der von der Schicht aufgenommenen Gasmoleküle zu bestimmen. Zur Messung der Aktivität wurden die kinetischen Hydrierungskurven des stöchiometrischen Äthylen—Wasserstoff-Gemisches benutzt, dessen Anfangsdruck 1·6 mm und dessen Temperatur 0° C war. Typische Kurven für Schichten mit verschiedenem Gasgehalt zeigt Fig. 3. Die Kinetik der Hydrierung auf diesen Schichten folgt keinem einfachen Gesetz, darum haben wir uns auf die Bestimmung konventioneller Geschwindigkeitskonstanten beschränkt. Für Schichten von mittlerer Aktivität, sowie für aktive Schichten wurde als solche Konstante die reziproke Grösse der Zeit genommen, während der der Druck des Gemisches um 0·4 mm vermindert wurde, was ungefähr 50 % der völligen Umwandlung entspricht. Für wenig aktive Schichten war es 0·08 mm, d. h. 10 %. Um alle Konstanten in ein und denselben Einheiten auszudrücken, wurden für eine der Kurven die Zeiten der

[1]) ABLESOWA und ROGINSKY, Ber. Akad. Wiss. U.S.S.R. **1** (1935) 487.

50 %- bzw. 10 %-Umwandlung verglichen und das erhaltene Verhältnis zur Umrechnung von $\tau_{10\,\%}$ auf $\tau_{50\,\%}$ für andere Kurven benutzt. Die auf solche Weise erhaltenen Konstanten können natürlich keinerlei Anspruch auf die Rolle genauer quantitativer Charakteristiken machen, doch sind sie gut reproduzierbar und vermögen mit für die gestellte Aufgabe genügender Bestimmtheit die relative Aktivität der Schichten mit verschiedenem Gasgehalt zu charakterisieren; dabei werden die Unterschiede etwas verwischt, da bei dieser Methode die Konstanten für die aktivsten Schichten natürlich etwas zu klein sind. Um eine genaue Charakteristik zu erhalten, sollte man solche Verhältnisse wählen, bei denen die Kinetik irgendeinem rationellen Gesetz folgt, und dann eine Methodik suchen, bei der diese Kinetik eingehend genug während kleiner Zeitintervalle studiert werden kann. Wie schon aus Fig. 3 klar ersichtlich ist, wächst die Geschwindigkeit zuerst mit der Erhöhung des Gasgehaltes an, um später wieder abzunehmen. In bequemerer und klarerer Form ist das aus Fig. 4 zu sehen, wo auf der Abszissenachse der Gasgehalt in Gasmolekülen der Metallschicht, auf der Ordi-

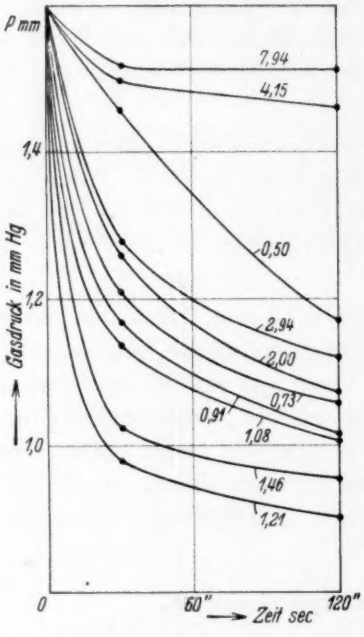


Fig. 3.

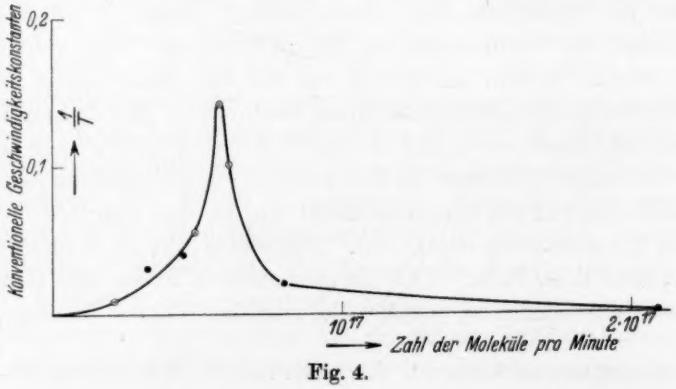


Fig. 4.

natenachse die konventionellen Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen sind. Offenbar wird die Aktivität der Schicht eindeutig durch ihren Gasgehalt bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Werte $1/\tau_{50\%}$ angeführt, dié zum Aufbau der Kurve benutzt werden. (Bei noch kleinerem und höherem Gasgehalt ist die katalytische Aktivität unmessbar klein.)

Tabelle 1. Aktivität als Funktion des Gasgehaltes.

Konventionelle Konstante der Halbwertzeit	Anzahl der von der Schicht in 1 Min. aufgenommenen Moleküle
0·0082	$2{\cdot}16 \cdot 10^{16}$
0·03	$3{\cdot}34 \cdot 10^{16}$
0·042	$4{\cdot}61 \cdot 10^{16}$
0·056	$5{\cdot}0 \cdot 10^{16}$
0·15	$5{\cdot}8 \cdot 10^{16}$
0·11	$6{\cdot}25 \cdot 10^{16}$
0·020	$8{\cdot}10 \cdot 10^{16}$
0·0033	$4{\cdot}91 \cdot 10^{17}$
0·0055	$2{\cdot}1 \cdot 10^{17}$

Nimmt man für die Aktivität der gasfreien Schicht als Maximalwert die Grösse $1/\tau_{50\%} = 0{\cdot}0005$ an, und vergleicht man sie mit dem Halbwertzeit der inaktivsten der aktivierten Schichten, so erhält man das Verhältnis 1:15.

Bei der Annäherung an das Maximum wächst die Geschwindigkeit noch mindestens um das 20fache an. Die totale Änderung beträgt also nicht weniger als 1:400. Für den nach grossem Gasgehalt zu fallenden Teil der Kurve beträgt dieses Verhältnis mindestens dasselbe. Am auffallendsten ist hier wohl die ausserordentlich kleine Breite des einer hohen Aktivität entsprechenden Gasgehaltsintervalls.

Verändert man ihn von 0·4% bis 4%, d. h. nur auf das zehnfache, so entspricht das einem Gebiet sehr raschen Anwachsens und einer ebenso raschen Abnahme der Aktivität.

Weitere Eigenschaften der aktivierten Schichten.

Die auf die beschriebene Weise erhaltenen Schichten sind relativ stabil. Bei Zimmertemperatur kann man, mit Unterbrechungen, drei- bis viermal die Katalyse durchführen, ohne irgendwelche merkliche Abnahme der Aktivität zu beobachten. Ebenso unbedeutend ist auch die Aktivitätsabnahme, nachdem die Schicht sich 24 Stunden lang in einem Wasserstoff—Äthylen-Gemisch, bei etwa 4 mm Druck, in Anwesenheit von Quecksilber- und Fettdämpfen befand. Mit anderen Worten, die Schichten sind in bezug auf Vergiftung stabil. Das ist

wegen ihrer hohen Aktivität, die, wie es scheint, diejenige der auf gewöhnliche Weise aus $NiO+H_2$ hergestellten Nickelkatalysatoren übertrifft, höchst erstaunlich.

Zerstörend wirkt ein gründliches Auspumpen. Ein kurzes Auspumpen bis auf 10^{-5} mm genügt schon, um die Schicht ihrer Aktivität zu berauben. Wird nachher wieder Gas bis auf 100 mm eingelassen und die Schicht mehrere Stunden lang bei Zimmertemperatur darin gehalten, so kehrt doch die verlorene Aktivität nicht zu der der entaktivierten Schicht zurück.

Die Schichten behalten auch bei der Temperatur der festen Kohlensäure eine bedeutende Aktivität.

Diskussion der Ergebnisse.

Die oben angeführten Daten machen unserer Meinung nach die dominierende Rolle des Gasgehaltes für die Aktivität der verdampften Metalle zweifellos. Fig. 4 erlaubt es, den Weg zur Erklärung der in der Einleitung genannten scharfen Widersprüche in den Angaben verschiedener Autoren zu finden. Die äusserst kleine Breite des Gebietes hoher Aktivität musste, bei der Abwesenheit einer speziellen Kontrolle des Gasgehaltes, zu Widersprüchen in den Daten verschiedener Autoren führen, die im übrigen unter analogen Verhältnissen arbeiteten. So ist z. B. verständlich, warum die Autoren, die mit elektrisch verdampften Schichten und mit massiven ohne Erhitzung abgepumpten Metallen, d. h. in Anwesenheit von grossen Gasmengen arbeiteten, in der Regel zu dem Schluss kamen, dass das Gas das Metall vergiftet, und dass das reine gasfreie Metall Träger der katalytischen Eigenschaften ist. Sie arbeiteten immer rechts vom Maximum der Aktivitätskurve, darum rückten sie bei der Entgasung des Metalles zum Gebiet der hohen Aktivität. Daher stammt die verständliche, aber, wie aus dem oben Gesagten folgt, nicht bestätigte Extrapolation zum Nullwert des Gasgehaltes (Bredig, Koeb, Reuter). Verständlich werden auch die Resultate von Kohler, der, wie es scheint, mit kleinen Gasdrucken arbeitete.

Anderer Herkunft sind die Beobachtungen von Kohlschütter und Noll. Der hohe Wasserstoffdruck verursachte auch bei ihnen die Inaktivität der zerstäubten Schichten; was aber ihre Versuche mit Argon anbelangt, so hat es sich in unseren speziell mit Argon durchgeführten Versuchen herausgestellt, dass reines Argon nicht in stabiler Weise bei der Zerstäubung absorbiert wird und völlig unfähig ist, das

Metall zu aktivieren[1]); doch genügt es, ihm ein wenig Wasserstoff hinzuzufügen, um das Bild gänzlich zu verändern und eine Promovierung zu ermöglichen. Wahrscheinlich enthielt das Argon in KOHLSCHÜTTERS und NOLLS Versuchen kleine Beimengen von Stickstoff, und der Gasgehalt der Schichten entsprach dem aktiven Gebiet.

Wahrscheinlich muss auch die Erklärung der Aktivität der von DANKOFF erhaltenen Katalysatoren in derselben Richtung gesucht werden, denn bei seiner Herstellungsmethode waren Fettdämpfe anwesend und das Auspumpen war nicht sehr gut. Vielleicht müssen auch die „optimalen" Schichtstärken von DANKOFF in dem Masse, in dem sie reell sind, auf dieselbe Weise erklärt werden und haben nichts mit dem Dispersionsgrad zu tun.

Wahrscheinlich übten hier die Fettmoleküle selbst oder ihre verschiedenen gasförmigen Krackprodukte eine promovierende Wirkung aus, die von den Verfassern unbemerkt blieb. Bei verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten musste der Gasgehalt sich ändern, und es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Kurve von DANKOFF eine falsch gedeutete und entstellte Kurve der Fig. 4 ist.

Weniger klar sind die Gründe für die Inaktivität der Schichten von GAUGER. Wie schon oben bemerkt wurde, liessen bei ihm die Vakuumtechnik und die Trainierung der Wände nichts zu wünschen übrig, doch gibt es in seiner Arbeit keine Hinweise auf die Trainierung des Drahtes; der Gasgehalt des gewöhnlichen, nicht trainierten Metalles ist aber zur Promovierung der erhaltenen Schicht hinreichend gross. Vielleicht sind hier einfach nicht alle experimentellen Einzelheiten vom Verfasser genannt.

Unklar ist auch die Frage nach der Rolle dieser Faktoren in der gewöhnlichen Genesis der Katalysatoren. Die üblichen Herstellungsmethoden der aktiven Katalysatoren sind unumgänglich mit der Anwesenheit von Gas im Moment der Herstellung verbunden. Folglich existiert hier immer die Möglichkeit der Promovierung, doch erlauben es die in der Literatur enthaltenen Daten nicht, zu entscheiden, ob solch eine Promovierung tatsächlich stattfindet, obgleich vereinzelte Beobachtungen für die Möglichkeit sprechen, die erhaltene Gesetzmässigkeit auf gewöhnliche Metallkatalysatoren zu erweitern.

Wir haben schon oben die Arbeiten von REUTER erwähnt. Es ist sehr wohl möglich, dass die Verfasser in diesen Arbeiten sich auf der

[1]) Siehe auch FINCH, G. I., MURISON, C. A., STUART N. und THOMSON, G. P., Proc. Roy. Soc. London **141** (1933) 414.

rechten Seite der Kurve der Fig. 4 befanden und sich dabei nach oben, in der Richtung des von ihnen nicht bemerkten Maximums hin bewegten. Andererseits gibt es sehr interessante Beobachtungen von CHAPMAN und GREGORY, die die Möglichkeit der aktivierenden Einwirkung der Gase auf die Oberfläche beweisen[1]). So haben z. B. CHAPMAN und GREGORY in einem ihrer letzten Versuche das Einsetzen der Aktivität beim bei 700° C lange abgepumpten metallischen Palladium beobachtet, das schon die Fähigkeit, die Vereinigung des Wasserstoffes mit Sauerstoff zu katalysieren, verloren hatte. Lässt man aber solches Palladium während einer genügend langen Zeit in einer Knallgasatmosphäre, so kehrt seine Aktivität wieder. Wahrscheinlich hängt das mit der allmählichen Promovierung der Oberfläche durch die gasförmigen Reaktionsprodukte zusammen; dabei liegt die Sache so, als ob die an dem Katalysator verlaufende Reaktion selbst die für sie notwendige aktive Oberfläche schafft. Vielleicht muss man gerade in dieser Richtung die Erklärung für die Aktivierung der Oberfläche durch die stattfindende Reaktion suchen, was vielmals in der Literatur beschrieben wurde (siehe z. B. LANGMUIR[2])).

Eine weitere Untersuchung wird zeigen, inwiefern eine so verbreitete Deutung des Gaspromotoreffektes richtig ist. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass gerade in dieser Richtung hin eine neue Lösung des alten mit dem Namen WILLSTÄTTERS verbundenen Streites über die Rolle des Sauerstoffes in der Hydrierungskatalyse gefunden werden wird.

Es ist noch nicht möglich, den Mechanismus der Gasaufnahme durch die Schicht und die Natur der auf diese Weise erhaltenen Metalloberflächenbeschaffenheit in allen Einzelheiten zu beschreiben. Doch kann man auf Grund einer eingehenden Analyse unserer Daten verschiedene Eigenheiten des Prozesses aufklären. Erstens folgt aus unseren Versuchen über die Unumkehrbarkeit der Alterung der Schichten beim Abpumpen und insbesondere bei der Erhitzung mit gleichzeitigem Abpumpen, dass die durch das Gas aktivierte Schicht im Vergleich mit dem inaktiven Metall ein instabiles Gebilde vorstellt, das durch die Anwesenheit des Gases im Volumen stabilisiert wird. (Vielleicht haben wir es hier mit einem eigentümlichen Fall des falschen Gleichgewichtes zu tun, das nur von einer Seite her erreicht werden kann?) Die Stabilität der Schichten in hohem

[1]) CHAPMAN und GREGORY, Proc. Roy. Soc. London **147** (1934). [2]) LANGMUIR, Trans. Faraday Soc. **17** (1922) 618.

Vakuum bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigt, dass diese Stabilisierung bei genügend niedrigen Temperaturen überflüssig wird; da die Abgabe des von der Schicht aufgenommenen Gases auch im Vakuum genügend langsam verläuft, liegen keine Gründe vor, um hier die Existenz von prinzipiell bei niedriger Temperatur stabilen Gebilden vorauszusetzen, da es vollständig möglich ist, aktivierte Schichten mittels der Kondensation des Metalles mit Gas auf Glasoberflächen bei 0° C und bei Zimmertemperatur herzustellen.

Den Promovierungsprozess einfach als eine Verhinderung der Rekristallisation und den Verlust an Aktivität beim Abpumpen als Folge einer verstärkten Rekristallisation nach Entfernung des Stabilisators zu betrachten, wäre kaum richtig. Von diesem Standpunkt aus wäre es schwer, die Promovierung durch so kleine Mengen zu verstehen, ebensowenig wie die Existenz und die Schärfe des Maximums und die so grossen Aktivitätsschwankungen.

Doch können die Rekristallisationsprozesse in der Schicht als ein Zusatzfaktor auf die beobachteten Effekte einwirken, und wir beabsichtigen, im weiteren unsere Methodik durch die Bestimmung des Dispersionsgrades der Schichten zu ergänzen.

In den oben beschriebenen Versuchen verliefen das Wachsen der Schicht und der Gaseinlass sehr langsam. Beträgt die makroskopische Oberfläche 100 bis 200 cm^2, so liefert die während des Versuches verdampfte Menge des Nickels eine höchstens $\frac{10^{20}}{3 \cdot 10^{15} \cdot 200} \cong 150$ Atome dicke Schicht. Da die summare Verdampfungsdauer 1800 Sekunden beträgt, verläuft zwischen zwei aufeinanderfolgenden effektiven Zusammenstössen der Nickelatome gegen einen elementaren Oberflächenbezirk eine im Vergleich zur Frequenz der Wärmeschwingungen kolossale Zeit, nämlich 10 Sekunden. Die Zeitdauer zwischen der Kondensation von zwei nacheinander folgenden Gasmolekülen auf demselben Oberflächenbezirk ist unter den zu der Bildung der aktivsten Schichten führenden Verhältnissen noch unvergleichlich grösser, von der Grössenordnung von einigemal zehn Minuten.

Über den Mechanismus der Einwirkung von Gaspromotoren kann man zur Zeit auch nur auf indirekten Betrachtungen gegründete Vermutungen aussprechen. Noch früher wurde in einer in unserem Laboratorium von Leipunsky durchgeführten Arbeit[1]) gezeigt, dass

[1]) Leipunsky, Acta physicochimica **2** (1935). Roginsky, S., Acta physicochimica **1** (1935).

an Metallen, die in Abwesenheit von Gas verdampft werden, mit Wasserstoff keine aktivierte Adsorption beobachtet wird, obgleich letztere vielfach mit Wasserstoff an pulverförmigen Metallen nachgewiesen wurde. An einem der zwei am eingehendsten studierten Metalle, nämlich am Kupfer, gelang es überhaupt nicht, irgendwelche Hinweise auf eine aktivierte Adsorption des Wasserstoffes zu beobachten, am Nickel dagegen findet diese letztere statt; will man sie aber als einen Oberflächenprozess deuten, so muss man voraussetzen, dass die Adsorption nur einen sehr kleinen Teil der Oberfläche erfasst und kaum für die katalytischen Reaktionen des Wasserstoffes an auf gewöhnliche Weise hergestellten Oberflächen verantwortlich sein kann. Analoge Daten wurden von REISCHAUER und SCHAAFT im Laboratorium von BONHOEFFER[1]) für gut vorbehandeltes und erhitztes Platin erhalten.

Vergleicht man damit das in der Arbeit von LEIPUNSKY gezeigte Ausbleiben einer merklichen Dissoziation des an gasfreiem Nickel aktiviert adsorbierten Wasserstoffes in Atome, so liegt der Schluss nahe, die aktivierende Einwirkung von Gaseinschlüssen durch ihren Einfluss auf die aktivierte Sorption zu erklären. Weitere Versuche werden zeigen, inwiefern diese Erklärung richtig ist. Wahrscheinlich wird die zur Zeit im Gange befindliche Untersuchung der Äthylen- bzw. Wasserstoffadsorption an Metallschichten mit verschiedenem Gasgehalt eine Antwort darauf liefern. Vorläufig hat es aber noch keinen Sinn, weitere mögliche Mechanismen der Einwirkung der Gaspromotoren zu entwickeln.

---

[1]) REISCHAUER, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 399. SCHAAFT, E., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 413.

Leningrad, Institut für Chemische Physik, Laboratorium für Katalyse.
Januar-Juli 1935.

Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Crotonsäureester.

Von

Edmund Schjånberg.

(Eingegangen am 7. 10. 35.)

Die alkalischen Verseifungsgeschwindigkeiten und ihre Temperaturabhängigkeit einiger Crotonsäure- und Buttersäureester werden bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die Ester der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren langsamer verseift werden als ihre gesättigten Analoga, und dass ein Unterschied in den Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester primärer und sekundärer Alkohole vorliegt. Aus den Temperaturkoeffizienten werden die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante bestimmt. Es wird gezeigt, dass die kleineren Geschwindigkeitskonstanten sekundärer Alkohole gegenüber den primären durch kleinere Aktionskonstanten bedingt werden. Die kleineren Geschwindigkeitskonstanten der Crotonsäureester gegenüber den Buttersäureester werden von einer viel höheren Aktivierungsenergie verursacht.

Einleitung.

Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester und ihrer Konstitution und auch Konfiguration bestehen Zusammenhänge[1]). So haben Smith und Olsson[2]) gezeigt, dass die Alkoholkomponente einen großen Einfluss auf die alkalische Hydrolysegeschwindigkeit der Ester ausübt. Substitution von Wasserstoff in Alkohol durch Methyl hat wenig Einfluss auf die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse, wenn die Substitution in β- und γ-Stellung zum Alkoholhydroxyl erfolgt, dagegen grossen Einfluss bei Substitution in α-Stellung. Im letzten Falle wird die Wirkung am grössten bei Substitution in einem sekundären Alkohol.

Ebenso wie der Alkohol übt auch die Säure einen Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester aus. Die Ergebnisse der Untersuchung über die Verseifung von Estern gesättigter und ungesättigter Säuren zeigen, dass die Ester der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren

[1]) Von allen Verseifungen ist die der Ester am besten untersucht. Die Literatur über die Esterverseifung ist eine gewaltige. (Siehe die Zusammenfassung bei Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution, Lund 1927 und die Arbeiten von Skrabal und seinen Mitarbeitern, deren wichtigsten Arbeiten an diesem Gebiet in Mh. Chem. 1928 bis 1935 vorliegen.) [2]) Smith und Olsson, Z. physik. Chem. (A) 118 (1925) 99.

langsamer verseifen als ihre gesättigten Analoga. Nur die Acrylsäureester verseifen alkalisch etwas rascher als die Propionsäureester, weil die Acrylsäure wesentlich stärker sauer ist als die Propionsäure[1]).

Skrabal und Stockmair[2]) haben aus der Verseifungsgeschwindigkeit der stereoisomeren Crotonsäuremethylester vermöge der Verseifungsgeschwindigkeit des Acrylsäureesters auf deren Konfiguration geschlossen.

Präparatives.

Die Ester wurden nach den geläufigen Methoden mit konz. Schwefelsäure als Katalysator unter gleichzeitiger Erwärmung dargestellt. Die Ausgangsmaterialien waren also die feste Crotonsäure und der gewünschte Alkohol. Der hergestellte Ester war auf gewöhnliche Weise gereinigt, getrocknet und hiernach destilliert. Die erhaltenen physikalischen Konstanten werden zusammen mit den ebenfalls bestimmten Verbrennungswärmen und Refraktionsdaten in einer späteren Abhandlung publiziert.

Ich versuchte erst die Säure mit Überschuss von Alkohol unter Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff bei 0° zu esterifizieren. Dies misslang, weil der Chlorwasserstoff sich an die Doppelbindung addierte, wenn man nicht die Einleitung bei dem richtigen Zeitpunkt unterbrach. Nach 1 bis 2 Stunden erhielt man maximale Ausbeute (etwa 50%) an ungesättigtem Ester (von chlorsubstituiertem Ester und unveränderter Säure verunreinigt). Nach 4 Stunden wurde die Einleitung von Chlorwasserstoff abgebrochen. Die Menge ungesättigter Ester war dann vermindert und gleichzeitig hatte die Menge chlorsubstituierter Ester zugenommen. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Alkohollösung wurde 3 Tage aufgehoben, wonach man eine Ausbeute von 75% β-Chlorbuttersäureester erhielt.

Dass es nur β- und nicht α-chlorsubstituierter Ester oder eine Mischung der beiden war, zeigten die physikalischen Konstanten, die mit den von mir vorher bestimmten einer anderen β-Chlorbuttersäureester übereinstimmten. Dass es hauptsächlich reiner β-Chlorbuttersäureester war, geht ausserdem daraus hervor, dass Larsson[3]) mit diesem als Ausgangsmaterial dieselben β-Sulfiddibuttersäuren erhielt, wie Lovén und Johansson[4]) mit einem anders hergestellten β-Chlorbuttersäureester.

Für die Herstellung der β-Chlorbuttersäure und ihrer Ester braucht man also nur die Crotonsäure bzw. eine Alkohollösung von dieser mit Chlorwasserstoff zu sättigen und die Lösung stehen zu lassen, wobei man nach 2 bis 3 Tagen eine Ausbeute von 75% β-Chlorbuttersäure bzw. Ester hat.

---

[1]) Williams und Sudborough, J. chem. Soc. London **101** (1912) 412. [2]) Skrabal und Stockmair, Mh. Chem. **63** (1933) 244. [3]) Nach Privatmitteilung an mich. [4]) Lovén und Johansson, Ber. dtsch. chem. Ges. **48** (1915) 1254.

Beim Erhitzen von Crotonsäure und einem Alkohol mit konzentrierter oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhielt man immer eine Mischung von ungesättigtem und chlorsubstituiertem gesättigtem Ester nebst unveränderter Säure. Die Ausbeute an Crotonsäureester wird schlecht, und der Ester ist schwer rein zu erhalten.

Methodik.

Zur Durchführung der alkalischen Verseifung wurde die von Smith und Olsson[1]) beschriebene Methodik verwendet. Zur Analyse wurden die Proben mit Salzsäure anstatt Salpetersäure fixiert und der Überschuss an Salzsäure zurückgemessen (Phenolphthalein als Indikator). Wegen der Flüchtigkeit wurden die Ester in kleine dünnwandige Glasballons eingewogen. Diese wurden im Reaktionsgefäss zertrümmert. Nachdem der Ester im Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, gelöst worden war, setzte ich mit Pipette die gewünschte Menge Lauge zu. Die Pipette war bei den Versuchen bei 0° und 40° mit einem mit temperiertem Wasser gefüllten Mantel versehen. Die Esterkonzentration wurde durch Totalhydrolyse ermittelt. Nur bei den zwei flüchtigsten Estern bei 40° konnte man einen kleinen Esterverlust durch Verdampfung konstatieren.

Sämtliche Gefässe waren aus Jenaer Glas, und es war festgestellt, dass sie nicht von verdünnter Natronlauge in längerer Zeit bei 40° angegriffen wurden.

Die Geschwindigkeitskonstante k wird nach der für bimolekulare Reaktionen geltenden Formel

$$k = \frac{V}{n(A-B)t} \ln \frac{B(A-X)}{A(B-X)}$$

berechnet. V ist das verwendete Pipettevolumen in Kubikzentimeter, n das Titer der Natronlauge, A und B die Anfangskonzentrationen von Natron bzw. Ester und X die zersetzte Menge Ester bei der Zeit t (in Minuten). Die Konzentrationen sind in Kubikzentimeter von der zur Titrierung angewandten Natronlauge ausgedrückt. Bei der Berechnung von k ist Rücksicht dazu genommen worden, dass V und das Titer der für die Verseifung verwendeten Natronlauge mit der Temperatur geändert wird.

Äthylester bei 0·1°.

$A = 9{\cdot}88\ \text{cm}^3$; $B = 8{\cdot}59\ \text{cm}^3$; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
75	0·80	9·3	0·123
180	1·64	19·1	0·117
330	2·60	30·3	0·117
480	3·37	39·2	0·117
720	4·19	48·8	0·113
1440	5·70	66·4	0·111
2880	6·94	80·8	0·106

$k = 0{\cdot}115 \pm 0{\cdot}002$

$A = 9{\cdot}88\ \text{cm}^3$; $B = 6{\cdot}89\ \text{cm}^3$; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
180	1·37	19·9	0·121
330	2·18	31·6	0·119
480	2·84	41·2	0·120
710	3·53	51·2	0·117
1350	4·84	70·2	0·120
2790	6·05	87·8	0·124

$k = 0{\cdot}120 \pm 0{\cdot}001$

[1]) Smith und Olsson, Z. physik. Chem. (A) **102** (1922) 26.

Äthylester bei 20·0°.

$A = 9{\cdot}87$ cm³; $B = 6{\cdot}79$ cm³; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
35	1·28	18·9	0·583
60	2·05	30·2	0·615
105	2·93	43·2	0·590
180	4·01	59·1	0·602
240	4·52	66·6	0·587
330	5·17	76·1	0·610

$k = 0{\cdot}598 \pm 0{\cdot}005$

$A = 9{\cdot}87$ cm³; $B = 7{\cdot}55$ cm³; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
36·5	1·50	19·9	0·600
60	2·23	29·5	0·606
100	3·16	41·9	0·605
160	4·13	54·7	0·604
220	4·76	63·0	0·593
285	5·27	69·8	0·589
360	5·74	76·0	0·599

$k = 0{\cdot}599 \pm 0{\cdot}002$

Äthylester bei 40·1°.

$A = 9{\cdot}84$ cm³; $B = 6{\cdot}62$ cm³; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
10	1·46	22·1	2·47
15	1·96	29·6	2·40
22	2·62	39·6	2·46
40	3·77	56·9	2·51
55	4·31	65·1	2·42
85	5·19	78·4	2·57

$k = 2{\cdot}47 \pm 0{\cdot}02$

$A = 9{\cdot}84$ cm³; $B = 5{\cdot}04$ cm³; $n = 0{\cdot}1100$.

t	X	% Ester umgesetzt	k
10	1·12	22·2	2·44
15	1·48	29·4	2·30
21	1·97	39·1	2·43
35	2·78	55·2	2·51
45	3·16	62·7	2·49
60	3·56	70·6	2·42
86	4·12	81·7	2·52

$k = 2{\cdot}44 \pm 0{\cdot}03$

Für jeden Ester sind immer bei jeder Temperatur zwei Hydrolysen ausgeführt. Zwischen den beiden ist eine Destillation vorgenommen worden. Wegen Raumersparnis sind nur die Primärziffern des Äthylcrotonats mitgeteilt. Sie zeigen, wie genau die Messungen sind. Für die anderen Ester sind nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten nebst ihren mittleren Fehlern (Tabelle 1) angeführt, die nach $E = \pm\sqrt{[\Delta i]^2/n(n-1)}$ berechnet sind.

Tabelle 1.

Substanz	$k_{0{\cdot}1°}$	$k_{20{\cdot}0°}$	$k_{40{\cdot}1°}$
Methylcrotonat	0·179 ±0·001	1·00 ±0·01	4·35 ±0·03
Äthylcrotonat	0·117 ±0·001	0·599 ±0·003	2·46 ±0·02
Propylcrotonat	0·103 ±0·001	0·519 ±0·002	2·13 ±0·01
Butylcrotonat	0·0940±0·0005	0·470 ±0·003	1·90 ±0·02
Isobutylcrotonat	0·0873±0·0004	0·431[1] ±0·002	1·72 ±0·02
Isoamylcrotonat	0·0856±0·0007	0·420[1] ±0·003	1·65 ±0·02
Sek. Propylcrotonat	0·0341±0·0001	0·162[1] ±0·002	0·678±0·003
Sek. Butylcrotonat	0·0210±0·0001	0·0967[1] ±0·0003	0·412±0·003
Äthylbutyrat	0·623 ±0·002	2·39[1] ±0·01	7·53 ±0·02
Sek. Butylbutyrat	0·0895±0·0004	0·305[1] ±0·002	0·920±0·004

[1]) Die Temperatur 20·1°.

Theoretisches.

Die Geschwindigkeitskonstanten.

Die Zahlen der Tabelle 1 lassen erkennen, dass die Alkoholkomponenten einen grossen Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester ausüben. Eine Verlängerung der Kohlenstoffkette in dem Alkylradikal des Alkohols setzt die Geschwindigkeit etwas herab (z. B. Methylester: $k_{20°} = 1{\cdot}00$, Butylester: $k_{20°} = 0{\cdot}470$). Einen grösseren Effekt hat die Verzweigung der Alkylkette. Am grössten wird dieser, wenn sich die Verzweigung in α-Stellung zur Hydroxylgruppe des Alkohols befindet (z. B. Butylester: $k_{20°} = 0{\cdot}470$, sek. Butylester: $k_{20°} = 0{\cdot}0967$). Zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten des normalen und des Iso-Butylesters ist der Unterschied ganz klein ($k_{20°} = 0{\cdot}470$ bzw. $0{\cdot}431$). Dieses ist in Übereinstimmung mit dem, was Olsson[1]) gefunden hat.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung bekräftigen ausserdem, dass die Ester $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren langsamer verseift werden als ihre gesättigten Analoga (z. B. Äthylbutyrat: $k_{20°} = 2{\cdot}39$, Äthylcrotonat: $k_{20°} = 0{\cdot}599$). Die von Williams und Sudborough[2]) für diese Ester bestimmten Verseifungsgeschwindigkeiten sind beide höher als die meinen.

Für den Methylester haben Skrabal und Stockmair[3]) die alkalische Verseifungsgeschwindigkeit bei 25° zu $1{\cdot}46$ bestimmt. Rechnet man meine Werte mit den in Tabelle 2 befindlichen Konstanten q und α auf 25° um, so erhält man genau diesen Wert.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit k einer Reaktion ist keine von äusseren Bedingungen unabhängige Konstante, sondern unter anderem eine Funktion der Temperatur. Die Formeln, die den Geschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur darstellen, sind viele. Im folgenden ist mit die Gleichung von Arrhenius

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

gerechnet. Diese wird oft unter der Form $k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$ geschrieben, wo q die Aktivierungsenergie und α die sogenannte Aktionskonstante sind. R ist die Gaskonstante.

---

[1]) Olsson, Z. physik. Chem. (A) **133** (1928) 233 und Diss., Lund 1927. [2]) Williams und Sudborough, J. chem. Soc. London **101** (1912) 417. [3]) Skrabal und Stockmair, Mh. Chem. **63** (1933) 454.

Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. ihren Temperaturkoeffizienten können q und α berechnet werden. Sie vermitteln ein besseres Mass und ein klareres Bild vom Reaktionsverlauf als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Die Tabelle 2 enthält die berechneten Werte von q in kcal und α für die Temperaturintervalle 20°/0° und 40°/20° berechnet. Die Mittelfehler sind auf gewöhnliche Weise aus den in der Tabelle 1 befindlichen Mittelfehlern von k berechnet.

Tabelle 2.

Substanz	$q_{0°/20°}$	$q_{20°/40°}$	$\alpha_{0°/20°} \cdot 10^{-10}$	$\alpha_{20°/40°} \cdot 10^{-10}$
Methylcrotonat . . .	13·7 ± 0·1	13·3 ± 0·2	1·8 ± 0·4	0·9 ± 0·2
Äthylcrotonat	13·0 ± 0·1	12·8 ± 0·1	0·33 ± 0·06	0·22 ± 0·04
Propylcrotonat . . .	12·9 ± 0·1	12·8 ± 0·1	0·23 ± 0·04	0·19 ± 0·02
Butylcrotonat	12·9 ± 0.1	12·7 ± 0·2	0·18 ± 0·03	0·13 ± 0·03
Isobutylcrotonat . .	12·7 ± 0·1	12·6 ± 0·1	0·13 ± 0·02	0·11 ± 0·03
Isoamylcrotonat . .	12·6 ± 0·1	12·5 ± 0·2	0·11 ± 0·02	0·08 ± 0·03
Sek. Propylcrotonat	12·4 ± 0·1	13·0 ± 0·2	0·028 ± 0·006	0·09 ± 0·02
Sek. Butylcrotonat .	12·1 ± 0·1	13·2 ± 0·1	0·011 ± 0·001	0·07 ± 0·01
Äthylbutyrat	10·7 ± 0·1	10·5 ± 0·1	0·023 ± 0·002	0·015 ± 0·002
Sek. Butylbutyrat .	9·7 ± 0·1	10·1 ± 0·1	0·0006 ± 0·0001	0·0010 ± 0·0002

Aus dem verfügbaren Material auf diesem Gebiet läßt sich erkennen, dass es einmal Reaktionen gibt, bei denen die Geschwindigkeitskonstante hauptsächlich durch die Grösse der Aktivierungsenergie und dann auch solche, bei denen sie hauptsächlich durch die Grösse der Aktionskonstanten bestimmt wird. Bisweilen ist ein gleichsinniger Einfluss von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante auf die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten vorhanden, bisweilen ein entgegengesetzter. Das Versuchsmaterial ist doch noch nicht gross genug, um mit Sicherheit gesetzmässige Beziehungen zwischen Konstitution, Aktivierungsenergie und Aktionskonstante herauslesen zu lassen.

Von vorliegender Untersuchung geht folgendes hervor: Bei den normalen und Isoestern sind die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten praktisch gleich, doch vielleicht etwas kleiner bei den letzteren. Von einer Temperaturabhängigkeit der Konstanten kann man auch nicht sprechen, vielleicht ist eine kleine Abnahme mit steigender Temperatur festzustellen. Etwas anders wird die Verhältnisse bei den sekundären Estern. Eine ersichtliche Temperaturabhängigkeit liegt vor, indem sowohl die Aktivierungsenergie als auch

die Aktionskonstante mit steigender Temperatur steigen[1]). Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Ester ist in der Hauptsache auf eine Abnahme der Aktionskonstante oder bei höherer Temperatur auf eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zurückzuführen.

Die von HÜCKEL[1]) für die Ester der Essigsäure berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten liegen um 11·5 kcal bzw. 10^8 bis 10^9. Dieser Wert der Aktivierungsenergie unterscheidet sich also wesentlich von dem von mir bei den Crotonsäureestern gefundenen. Um richtig vergleichbare Werte zu erhalten, bestimmte ich die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten eines primären und eines sekundären Esters von der der Crotonsäure entsprechenden Buttersäure. Beide haben noch kleinere q und a als die entsprechenden Essigsäureester.

Sowohl die Aktivierungsenergien als die Aktionskonstanten der Crotonsäureester sind verschieden gegen die der Buttersäureester. Die kleinen Aktionskonstanten der letzteren sollten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vermindern, aber wegen der sehr kleinen Aktivierungsenergien wird diese Wirkung mehr als kompenziert, so dass die Verseifungsgeschwindigkeiten der Buttersäureester grösser sind als die der Crotonsäureester.

Zusammenfassend kann man also sagen:

1. Durch eine α-Verzweigung der Kohlenstoffkette in dem Alkylradikal des Alkohols wird die Geschwindigkeit der Verseifung erniedrigt. Dies liegt an einer um etwa eine Zehnerpotenz kleineren Aktionskonstante. Bei den sekundären Estern liegt eine deutlich nachweisbare Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten vor.

2. Durch eine $\alpha\beta$-Doppelbindung im Acylradikal werden die Geschwindigkeitskonstanten erniedrigt, welches auf eine um etwa 2000 kcal höhere Aktivierungsenergie und eine um etwa eine Zehnerpotenz höhere Aktionskonstante zurückzuführen ist. Diese beiden Einflüsse wirken einander entgegen. Die Wirkung der Aktivierungsenergie ist indessen kräftiger als die der Aktionskonstante, so dass die Verseifung langsamer geht.

Die Untersuchung wird von Estern $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigter Säuren fortgesetzt.

---

[1]) Vgl. HÜCKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1521.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Eingegangene Bücher.

Debye, P.: Kernphysik. 34 Seiten mit 7 Textabbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1935.) Kart. 1.60 RM.

Forschungsheft 373. Beilage zu „Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens". Ausgabe B, Band 6. Juli/August 1935. Kühl, H.: Dissoziation von Verbrennungsgasen und ihr Einfluss auf den Wirkungsgrad von Vergasermaschinen. 18 Seiten mit 18 Abbildungen, 15 Zahlentafeln und 6 Schaubildern. (Berlin: VDI-Verlag 1935.) Brosch. 5.— RM. (VDI-Mitglieder 4.50 RM.).

Kinttof, Walter: Schulversuche zur Chemie der Kampfstoffe. Ein Experimentierbuch zum Gas- und Luftschutz. VIII und 140 Seiten. Mit 40 Abbildungen und 5 Tabellen im Text. (Berlin: Carl Heymanns Verlag 1935.) Geh. 3.80 RM.

Krczil, Franz: Adsorptionstechnik. (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow. Band 34.) VIII und 132 Seiten. Mit 43 Abbildungen im Text und 8 Tabellen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1935.) Geh. 8.50 RM., geb. 9.50 RM.

Kronig, R. de L.: The optical Basis of the Theory of Valency. X und 246 Seiten (Cambridge: University Press 1935.) 16.— s. net.

Schuster, Fritz: Stadtgas-Entgiftung. Chemie und Technik der Gegenwart. Herausgegeben von Heinrich Carlsohn. Band XIV. VIII und 167 Seiten. Mit 19 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1935.) Geh. 7.60 RM., geb. 8.80 RM.

Teichmann, Horst: Einführung in die Quantenphysik. (Mathematisch-physikalische Bibliothek, Reihe II, Band 13.) VI und 93 Seiten. Mit 39 Figuren im Text. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1935.) Geh. 2.80 RM.

The Safety in Mines Research Board. Thirteenth Annual Report. 1934. Including a Report of Matters dealt with the health advisory Committee. 134 Seiten. (London: Majesty's Stationery Office 1935.)

Ubbelohde, L.: Zur Viskosimetrie. 30 Seiten. Mit einem Anhang: Internationale Tabellen für Viskosimeter. (Berlin: Verlag Mineralölforschung 1935.) Geh. 9.50 RM.

Vanino, Ludwig: Die Leuchtfarben, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. 2. Aufl. (Enkes Bibliothek für Chemie und Technik unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft. Herausgegeben von L. Vanino. XXII. Band.) VIII und 168 Seiten mit 1 Abbildung. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1935.)

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 174.

Ablesowa und Roginsky, Über eine Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren 449.

v. Ardenne und Haas, Über eine Methode zur Messung von Lichtabsorption bei kleiner Lichtintensität und kurzer Einstellzeit 115.

Becker und Roth, Die Verdünnungswärme von Salpetersäure 104.

Brauer, Über eine Reaktion von atomarem Jod mit Quarzglas 435.

Damköhler, Über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien 222.

Essin und Matanzew, Elektrodenpolarisation bei der Metallabscheidung aus den Lösungen der komplexen Cyanide 384.

Ettisch und Havemann, Ideale und reale Eiweisslösungen 199.

Eucken und Bratzler, Versuche zur elektrolytischen Trennung der Isotopen des Lithiums 269.

— — Der elektrolytische Trennfaktor der Wasserstoffisotopen unter verschiedenen Versuchsbedingungen 273.

Gorochowsky und Protass, Stabilität der Silberjodidsole 122.

Holub, Neubert und Sauerwald, Die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes bei konzentrierten schmelzflüssigen Lösungen durch Potentialmessungen 161.

Hrynakowski und Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten (II. Mitteilung) 60.

Jagitsch, Thermische Untersuchung an Aluminiumhydroxyd | Aluminiumoxyd nach der Emaniermethode 49.

Jansen, Heyes und Richter, Die Anwendung der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien. V. Mitteilung: Die direkte photoelektrometrische Bestimmung der Alkalien 291.

Kasanzev, Eine röntgenographische Untersuchung über das Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm aus Hämatit durch Reduktion mit Gasen 370.

Kilpi, Zur stufenweisen Titration einer zweibasischen Säure 441.

Klar, Über die Adsorption von leichtem und schwerem Wasserstoff in Verbindung mit der Äthylenhydrierung. (Zweite Mitteilung) 1.

Magnus, Die Ionenwanderung als molekularkinetisches Problem 262.

Meyer, Über die cis-Zimtsäuren 77.

Papkow, Die Viscosität und die Konstitution organischer Flüssigkeiten 445.

Patscheke und Tanne, Über die Löslichkeit der Alkalichloride, insbesondere ihre gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigem Ammoniak 135.

Reichardt, Elektrisches Strömungspotential bei turbulenter Strömung 15.

Reitz und Bonhoeffer, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. II 424.

Schjänberg, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Crotonsäureester 465.

Siedler, Bemerkungen zu den Arbeiten „Zur Theorie der Flotation“ 73.

Sieverts und Brüning, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Tantaldrähte 365.
— und Hagen, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Drähte aus Legierungen des Palladiums mit Silber und mit Gold 247.
— und Zapf, Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium 359.
Stern und Wenderlein, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. II 81.
— — Über die Lichtabsorption der Porphyrine. III 321.
Szabó, Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure 22.
— Über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale 33.
Thiessen und v. Klenck (mit Versuchen von Hilde Gockowiack und Joachim Stauff), Temperaturen und Wärmetönungen der genotypischen Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger Fettsäuren 335.
Tiselius, Sorption und Diffusion von Ammoniak in Analcim 401.
Winther, Über die Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen 41.
Tollert, Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. II. Über den Vergleich der spezifischen Ionenviscositäten mit anderen Ioneneigenschaften homologer Elemente 239.
Zintl und Loosen, Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekülen 301.
— und Haucke, Zur Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure H_2NO_4 312.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Acta Physicochimica U. S. S. R. 399.
Bibliografia Medica Argentina, Año 1934. 80.
Clark, The Electronic structure and Properties of matter 399.
Colloidal Electrolytes. A General Discussion held by the Faraday Society 158.
Defay, Étude thermodynamique de la tension superficielle 398.
v. Engel und Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik. II. Bd. 157.
Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft 318.
Hiltner, Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte 395.
Holluta, Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie 156.
Kuhn, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. IX, Abschn. I, Atomspektren 395.
Langenbeck, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten 310.
Marx, Handbuch der Radiologie. Bd. VI, 2. Teil 317.
Meissner, Spektroskopie 317.
Meitner und Delbrück, Der Aufbau der Atomkerne 396.
Nord und Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. IV 79.
Sauer, Kolloidchemisches Praktikum 397.
Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme 398.
Wulf, Die Bausteine der Körperwelt 318.
Wyckoff, The structure of crystals. Supplement for 1930—1934 to the second edition 398.
Zart, Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide und Stapelfaser 80.
Zehnder, W. C. Röntgens Briefe an L. Zehnder 319.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisexemplare, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzuholen.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, handlichen Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Vorlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

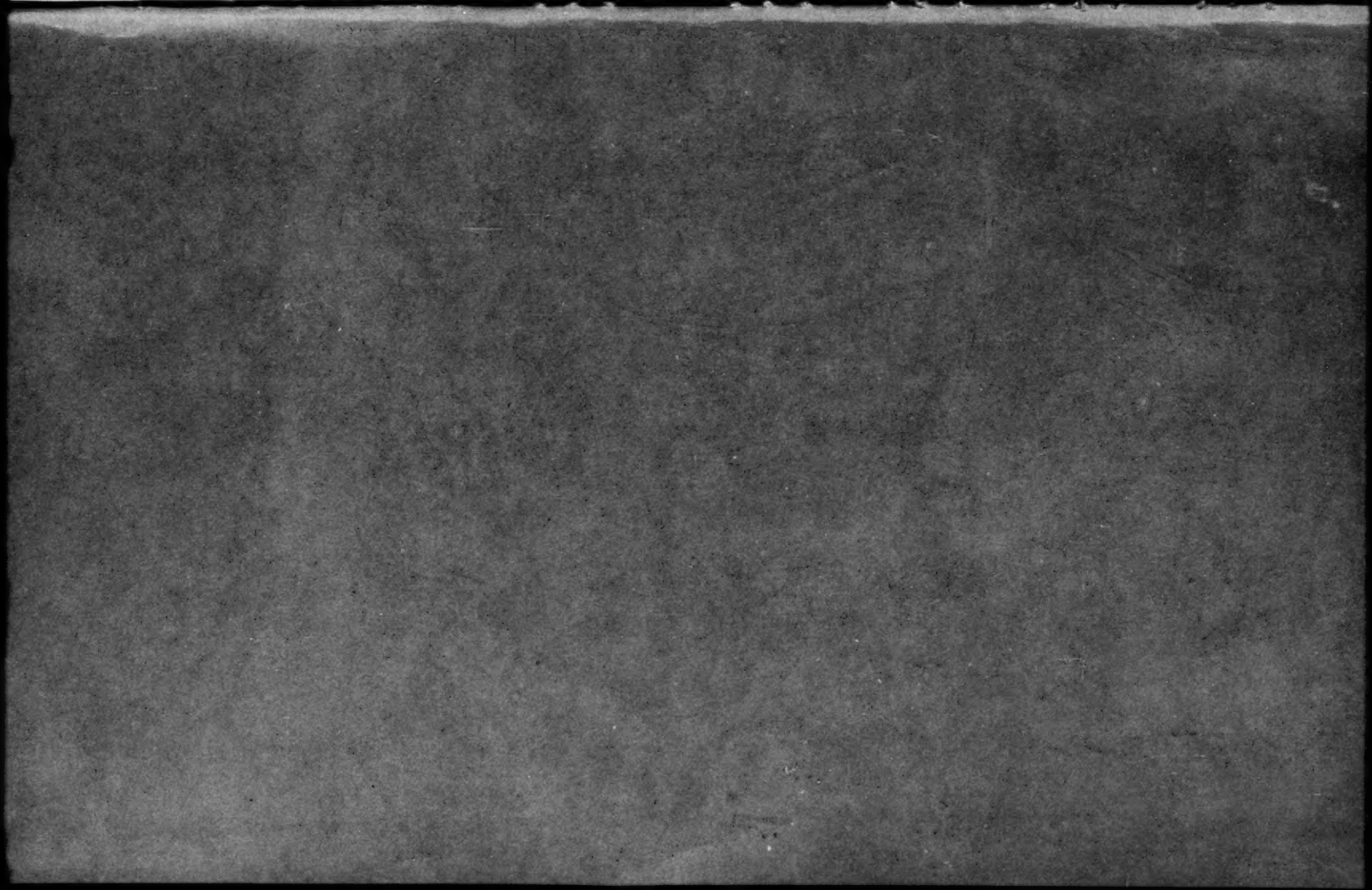
Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Leinestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Preisaufgabe
der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig

Ausarbeitung einer neuen, bisher noch nicht bekannten auch mikroanalytisch brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen, die in ihrer Genauigkeit Pregl'sche Mikroanalysen (in moderner Form) mindestens erreicht, die aber wesentlich einfacher zu erlernen und zu handhaben ist. — Einlieferung bis zum 31. Dezember 1937. — Preis: RM. 500.— oder die goldene Medaille der Fürstlichen Stiftung und RM. 250.— in bar.